



Dynamique de collisions moléculaires à très basse énergie : mise en évidence expérimentale de résonances quantiques

Simon Chefdeville

► To cite this version:

Simon Chefdeville. Dynamique de collisions moléculaires à très basse énergie : mise en évidence expérimentale de résonances quantiques. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0340 . tel-01158069

HAL Id: tel-01158069

<https://theses.hal.science/tel-01158069>

Submitted on 29 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ CHIMIE PHYSIQUE

Par Simon CHEFDEVILLE

Dynamique de collisions moléculaires à très basse énergie
Mise en évidence expérimentale de résonances quantiques

Sous la direction de : Christian NAULIN
co-directrice : Astrid BERGEAT

Soutenue le 12 décembre 2014

Membres du jury :

M. STOECKLIN, Thierry	Directeur de recherche, Bordeaux	Président
M. CASAVECCHIA, Piergiorgio	Professeur, Pérouse	Rapporteur
M. PINO, Thomas	Chargé de recherche, Orsay	Rapporteur
M. LIQUE, François	Maître de conférences, Le Havre	Examineur
M. NAULIN, Christian	Professeur des Universités, Bordeaux	Directeur de thèse
Mme BERGEAT, Astrid	Maître de conférences, Bordeaux	Co-directrice de thèse
M. COSTES, Michel	Directeur de recherche, Bordeaux	Invité
M. van de MEERAKKER, Sebastiaan	Professeur, Nimègue	Invité

A ma famille...

A mes amis...

A Laury-Ann...

Remerciements

En premier lieu, mes remerciements vont à mes directeurs de thèse, **Christian Naulin** et **Astrid Bergeat**, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe COMEX, et pour avoir encadré mon travail de recherche. Leur soutien, leur gentillesse et leur grande disponibilité m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions, et c'est avec plaisir que j'ai passé trois ans avec eux. Je remercie particulièrement **Michel Costes**, pour son encadrement riche d'enseignements au cours des deux premières années de thèse. Je lui souhaite une agréable retraite.

J'adresse mes respectueux remerciements à **Thierry Stoecklin** pour avoir présidé mon jury de thèse. Je tiens également à remercier profondément **Piero Casavecchia** et **Thomas Pino**, pour le temps qu'ils ont consacré à lire et juger ce manuscrit. De même, un grand merci à **François Lique** d'avoir accepté d'examiner mon travail, et à **Bas van de Meerakker** et **Michel Costes** d'avoir accepté l'invitation pour faire partie du jury. D'une façon générale, je remercie les membres du jury pour les questions posées au cours de la soutenance, et qui m'ont permis d'aborder certains aspects sous un angle nouveau.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à **Thierry Stoecklin** et **François Lique** pour les calculs théoriques qu'ils ont effectués, et qui contribuent grandement à l'intérêt du travail présenté dans ce manuscrit.

Je remercie encore **Piero Casavecchia** et **Bas van de Meerakker**, pour m'avoir accueilli plusieurs semaines dans leurs laboratoires, à Pérouse, en Italie, et à Nimègue, aux Pays-Bas.

Je remercie d'une façon générale les membres de l'équipe COMEX. Merci à **Julien Daranlot** pour sa très agréable compagnie et sa bonne humeur au cours de l'année que nous avons passée dans le même bureau. Un grand merci à **Sébastien Morales** pour sa disponibilité et pour les nombreuses (et tardives !) discussions, en particulier concernant les faisceaux moléculaires... Merci à **Jean-Christophe Loison** et **Kevin Hickson** pour leur disponibilité. Je remercie également **Stéphane Rullier**, de l'atelier de mécanique. Je souhaite aussi remercier le personnel de l'IUT Mesures Physiques de Bordeaux, et notamment **Delphine Gigaud**, qui m'ont permis d'enseigner dans de très bonnes conditions. Enfin je remercie les membres de l'équipe de chimie atmosphérique : **Geoffroy**, **Sophie**, **Eric**, **Emilie** et **Pierre-Marie**.

D'un point de vue plus personnel, je remercie **Laury-Ann** pour sa patience... Un « large » merci à **Romain** pour son soutien. Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leur confiance : mes frères **Lucas** et **Gaspar**, et mes parents **Vivi** et **Sam**.

Un grand merci à tous !

Dynamique de collisions moléculaires à très basse énergie

Les calculs théoriques prévoient que la dynamique d'excitation rotationnelle des molécules CO et O₂, induite par collision avec H₂, est dominée par des résonances quantiques aux très basses énergies. Leur mise en évidence expérimentale est rendue difficile par la nécessité d'obtenir des énergies de collision très faibles et une grande résolution en énergie. Les expériences menées grâce à un montage de faisceaux moléculaires croisés à angle d'intersection variable, nous permettent ainsi d'observer le seuil des transitions $j = 0 \rightarrow 1$ de CO à 3,85 cm⁻¹ et $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ de O₂ à 3,96 cm⁻¹. Ces énergies correspondent à l'énergie cinétique moyenne d'un gaz à une température inférieure à 4 K. Les pics dans le tracé des sections efficaces intégrales en fonction de l'énergie de collision, constituent la première observation expérimentale de résonances pour des processus inélastiques. Le bon accord avec les calculs théoriques permet de valider les potentiels d'interaction et ainsi de déduire les constantes de vitesse pour la modélisation du milieu interstellaire. Nos résultats expérimentaux mettent en relief la nature quantique des interactions moléculaires aux très basses énergies.

Mots-clés : faisceaux croisés, dynamique moléculaire, basse énergie, collisions inélastiques, résonances quantiques

Molecular collision dynamics at very low energy

Theoretical calculations predict that the dynamics of rotational excitation of CO or O₂ molecules, induced by collisions with H₂, are dominated by quantum scattering resonances at very low energies. However, experimental observation of these effects is challenging: very low collision energies and high energy resolution are both required. Experiments performed with a crossed molecular beam apparatus with variable intersection angle allow us to observe the thresholds of the CO ($j = 0 \rightarrow 1$) transition at 3.85 cm⁻¹ and the O₂ ($N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$) transition at 3.96 cm⁻¹, which correspond to the average kinetic energy of a gas below 4 K. The peaks in the integral cross section's collision energy dependence constitute the first experimental observation of resonances in an inelastic process. The good agreement between theory and experiment reinforces the confidence in the interaction potentials used to deduce rate coefficients for modeling the interstellar medium in the 1-20 K range. Our experimental results highlight the quantum nature of molecular interactions at very low energies.

Keywords: crossed beams, molecular dynamics, low energy, inelastic collisions, scattering resonances

Unité de recherche

[Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, bâtiment A12, 351 cours de la Libération 33405 Talence CEDEX]

Table des matières

1	Introduction	1
2	La dynamique moléculaire en phase gazeuse	5
2.1	Introduction	7
2.2	La section efficace	7
2.3	La fonction d'excitation	8
2.4	Le référentiel du centre de masse	8
2.5	La section efficace différentielle/intégrale	11
2.6	Energie centrifuge et moment angulaire	12
2.7	Fonction d'opacité et ondes partielles	14
2.8	Le complexe de collision et les résonances dynamiques	14
2.9	Conclusion	15
	Bibliographie	17
3	Méthodes expérimentales	19
3.1	Les faisceaux moléculaires	21
3.2	Les faisceaux moléculaires croisés	25
3.2.1	Principe et historique	25
3.2.2	Les principales techniques actuelles	25
3.2.3	Les faisceaux moléculaires croisés à angle d'intersection variable	28
3.3	Détection des espèces	30
3.3.1	La spectroscopie multiphotonique résonante	30
3.3.2	Montages laser	31
3.3.3	La spectrométrie de masse à temps de vol	31
3.3.4	La jauge à ionisation rapide	32
3.3.5	Synchronisation	32
3.4	Caractérisation des faisceaux	34
3.4.1	Détermination de la vitesse des faisceaux	34
3.4.2	Détermination de la dispersion des vitesses	35
3.4.3	Divergence angulaire des faisceaux	37
3.4.4	Dispersion angulaire et angle moyen de collision	39

3.4.5	La dispersion des énergies de collision	43
3.4.6	Optimisation des faisceaux	44
3.5	Du signal mesuré à la fonction d'excitation	44
3.5.1	Acquisition du signal	44
3.5.2	Traitement du signal	45
3.5.3	Conversion densité-flux	48
3.6	Comparaison avec les fonctions d'excitation théoriques	51
3.7	Mesures de spectres REMPI	51
3.8	Détermination de la température rotationnelle des faisceaux	52
3.9	Estimation de la température effective de la vanne	52
	Bibliographie	55
4	Excitation rotationnelle de CO	59
4.1	Introduction	61
4.1.1	La molécule CO	61
4.1.2	Contexte astrophysique	61
4.1.3	Contexte physico-chimique	63
4.2	Protocole expérimental	67
4.2.1	Détection des espèces.	67
4.2.2	Détermination de la température rotationnelle de CO	67
4.3	Collisions avec le <i>para</i> -H ₂	68
4.3.1	Transition $j = 0 \rightarrow 1$	68
4.3.2	Transition $j = 0 \rightarrow 2$	77
4.4	Collisions avec le <i>normal</i> -H ₂	77
4.5	Collisions avec l' <i>ortho</i> -D ₂	82
4.6	Collisions avec le <i>normal</i> -D ₂	86
4.7	Conclusion	89
	Bibliographie	93
5	Excitation rotationnelle de O₂	99
5.1	Introduction	101
5.1.1	La molécule O ₂	101
5.1.2	Contexte astrophysique	102
5.1.3	Contexte physico-chimique	103
5.1.4	Surface d'énergie potentielle	105
5.2	Protocole expérimental	105
5.2.1	Détection de O ₂	105
5.2.2	Détection de H ₂	108
5.3	Transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$	109
5.3.1	Collisions avec le <i>para</i> -H ₂	111

5.3.2	Comparaison avec les calculs théoriques	112
5.3.3	Influence du facteur d'échelle appliqué à la surface d'énergie potentielle .	114
5.3.4	Collisions avec le <i>normal</i> -H ₂	115
5.3.5	Résonances et états liés ou quasi-liés du complexe de collision	116
5.3.6	Influence de la transition $N_j = \mathbf{1_2} \rightarrow \mathbf{1_1}$	118
5.4	Transition $N_j = \mathbf{1_0} \rightarrow \mathbf{3_2}$	121
5.4.1	Résultats expérimentaux pour les collisions avec le <i>normal</i> -H ₂	121
5.4.2	Comparaison avec les calculs théoriques	124
5.4.3	Influence du facteur d'échelle appliqué à la surface d'énergie potentielle .	125
5.4.4	Influence des transitions $N_j = \mathbf{1_2} \rightarrow \mathbf{3_2}$ et $N_j = \mathbf{1_1} \rightarrow \mathbf{3_2}$	126
5.5	Conclusion	127
	Bibliographie	129
6	Conclusion générale	135
	Annexe : liste des articles	137

Chapitre 1

Introduction

Des observations astronomiques...

Pendant longtemps, on pensait que le milieu interstellaire, espace compris entre les étoiles, était vide de toute chimie en raison des conditions extrêmes de température et de pression qui y règnent. En réalité, il est composé de gaz et de poussières, même si les conditions de température et de densité semblent incompatibles avec une réactivité chimique. En 1937 a eu lieu la première observation de la molécule diatomique CH du milieu interstellaire¹ par absorption dans le domaine visible. Depuis, de très nombreuses molécules et radicaux ont été détectés. Dans les années 1970 s'est développée la radioastronomie dans le domaine des ondes millimétriques et sub-millimétriques, ce qui a conduit à la découverte de la molécule CO² qui est la seconde molécule en abondance dans le milieu interstellaire. Dans le même temps, la présence d'hydrogène moléculaire H₂, la molécule la plus abondante, fut clairement établie par Carruthers³ grâce à une observation en absorption dans le domaine de l'UV-visible dans un nuage diffus. En effet, ces nuages, dont la densité n'excède pas quelques centaines de particules par cm³ et où la température est d'environ 100 K sont totalement transparents aux rayonnements UV et visible. Par contre, les nuages denses (environ 10000 particules/cm³) opaques aux UV, sont beaucoup plus froids (environ 10 K) ; H₂ étant difficilement observable en raison de l'absence de moment dipolaire permanent, c'est la molécule CO qui sert de traceur de la phase gazeuse moléculaire, en particulier grâce à ses deux premières transitions rotationnelles $j = 1 \rightarrow 0$ à 115,271 GHz et $j = 2 \rightarrow 1$ à 230,538 GHz. Il a fallu attendre 2007, pour observer la molécule O₂⁴. A ce jour 140 espèces moléculaires ont été identifiées dans le milieu interstellaire ou les nuages circumstellaires. La figure 1.1⁵ présente l'abondance relative par rapport à l'hydrogène des principaux éléments chimiques, formés par nucléosynthèse par les premières étoiles, puis-

1. Swings, P. et Rosenfeld, L. *The Astrophysical Journal*, **86**, 483 (1937).

2. Wilson, R., Jefferts, K., et Penzias, A. *The Astrophysical Journal*, **161**, L43 (1970).

3. Carruthers, G. R. *The Astrophysical Journal*, **161**, L81 (1970).

4. Larsson, B., Liseau, R., Pagani, L., Bergman, P., Bernath, P., Biver, N., Black, J., Booth, R., Buat, V., Crovisier, J. *et al. Astronomy & Astrophysics*, **466**, 5 (2007).

5. Lodders, K. *The Astrophysical Journal*, **591**, 1220 (2003).

qu'initialement l'univers était composé de 75 % d'hydrogène et 25 % d'hélium.

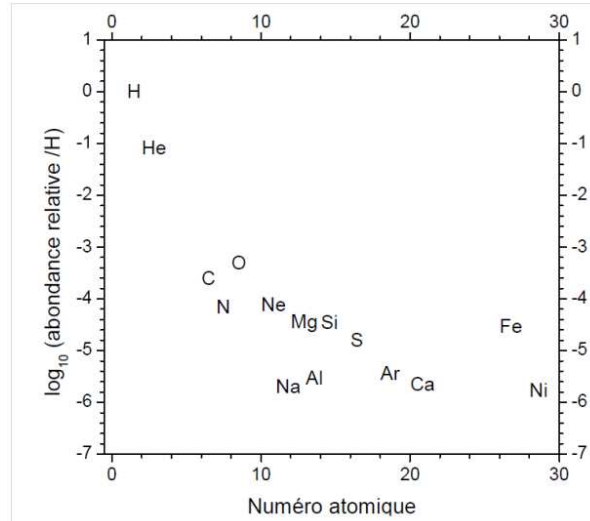


Figure 1.1 – Abondance relative par rapport à l'hydrogène des principaux éléments chimiques dans le système solaire.

...aux mesures en laboratoire de la dynamique de collisions moléculaires

Nous venons de voir que CO, présent dans de nombreux milieux interstellaires, était utilisé comme « traceur » des conditions physiques régnant dans ces milieux. Cependant, pour déduire des mesures spectroscopiques des informations quantitatives (comme les densités de colonne), il est nécessaire de connaître les conditions physiques régnant dans ces milieux. Bien sûr, les populations relatives des niveaux rotationnels, qui, à l'équilibre thermodynamique, dépendent de la température, sont contrôlées par les processus radiatifs, mais aussi collisionnels, pouvant se produire. Ce sont ces derniers qui nous intéressent dans ce travail. En effet, la modélisation de ces milieux nécessite une bonne connaissance des probabilités de transferts collisionnels d'énergie : ils peuvent être calculés par les méthodes de chimie quantique. Cependant, il est impératif de s'assurer de la validité des potentiels d'interaction utilisés. Il faut donc pouvoir étudier ces collisions expérimentalement, dans des conditions proches de celles régnant dans ces milieux. C'est précisément l'objectif des expériences présentées dans ce mémoire, puisque nous pouvons étudier des collisions moléculaires dans des conditions de collision unique (mimant les très basses densités), à des énergies très basses (quelques cm^{-1} , correspondant à des températures de quelques Kelvin, cohérentes avec celles des nuages denses).

Le résultat d'une collision moléculaire (élastique, inélastique ou réactive) est déterminé par le potentiel d'interaction des deux partenaires et les conditions initiales de la collision : impulsion, moment angulaire, énergie. Généralement, le potentiel est attractif à longue distance,

mais répulsif à plus courte distance, ce qui résulte dans la présence d'un puits de van der Waals. Lorsque les forces attractives et répulsives se compensent, il peut se former un état stable, pour n'importe quelle énergie dans la vision classique, mais seulement pour des énergies définies selon la mécanique quantique. C'est l'existence de tels états liés (ou quasi-liés) qui est la source des résonances observées dans des collisions moléculaires. Les toutes premières observations ont été faites sur des collisions élastiques : la nature quantique des atomes et molécules se révélant sur les sections efficaces différentielles (c'est-à-dire observables sur la déviation angulaire des espèces après collision) : effet arc-en-ciel moléculaire, qui se manifeste par des ondulations du signal en fonction de l'angle de déviation⁶. D'autres phénomènes de résonance ont aussi été observés, notamment sur la variation de la section efficace intégrale en fonction de l'énergie de collision : (i) l'effet gloire, qui se manifeste par des ondulations dues à des interférences entre deux ondes partielles de moments orbitaux différents (en classique : deux trajectoires parallèles ayant des paramètres d'impact différents) ; (ii) des résonances dites de forme, dues à la formation d'un état stationnaire (en classique : mise en orbite stationnaire des deux partenaires), qui se manifestent par des pics intenses à des énergies définies. Les premières observations de résonances de ce type, sur les collisions élastiques de H et de H₂ avec des gaz rares, sont dues à Toennies *et al.*⁷ Les résultats les plus spectaculaires ont été obtenus sur des mesures de sections efficaces différentielles de collisions réactives, sur le système de référence F + H₂ (D₂)⁸ : cette réaction se produit essentiellement avec un mécanisme de rebond (collision quasi-frontale des réactifs), les produits diffusant essentiellement « vers l'arrière » (par rapport au faisceau d'atomes de fluor) ; par contre, pour une énergie définie, on observe un pic « vers l'avant » : à cette énergie, le complexe intermédiaire va « survivre » beaucoup plus longtemps, et se dissocier de telle sorte que le produit diffuse vers l'avant.

L'objet de ce travail est donc de déterminer expérimentalement les probabilités de collisions inélastiques dans le domaine des faibles énergies correspondant aux milieux interstellaires, et de les comparer aux résultats des modèles théoriques. Ce faisant, l'observation de résonances, dont la description théorique dépend dramatiquement du potentiel utilisé pour les calculs, va nous fournir un test sévère de ce potentiel. Dans un premier temps (chapitre 2), nous introduirons les éléments essentiels de la dynamique des collisions moléculaires utilisés dans ce travail. Nous décrirons ensuite les méthodes expérimentales développées pour ces études (chapitre 3), avant de décrire et discuter les résultats obtenus pour deux systèmes d'intérêt astrophysique majeur, concernant l'excitation rotationnelle de CO avec H₂ (*normal*-H₂, *para*-H₂, *ortho*-D₂ et *normal*-D₂ : chapitre 4) et O₂ + H₂ (*normal*-H₂, *para*-H₂ : chapitre 5). Nous terminerons avec une conclusion générale (chapitre 6).

6. Buck, U. et Pauly, H. *The Journal of Chemical Physics*, **54**, 1929 (1971).

7. Toennies, J., Welz, W., et Wolf, G. *The Journal of Chemical Physics*, **64**, 5305 (1976).

8. Neumark, D., Wodtke, A., Robinson, G., Hayden, C., et Lee, Y.-T. *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 3045 (1985). Neumark, D., Wodtke, A., Robinson, G., Hayden, C., Shobatake, K., Sparks, R., Schafer, T., et Lee, Y.-T. *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 3067 (1985).

Chapitre 2

La dynamique moléculaire en phase gazeuse

Sommaire

2.1	Introduction	7
2.2	La section efficace	7
2.3	La fonction d'excitation	8
2.4	Le référentiel du centre de masse	8
2.5	La section efficace différentielle/intégrale	11
2.6	Energie centrifuge et moment angulaire	12
2.7	Fonction d'opacité et ondes partielles	14
2.8	Le complexe de collision et les résonances dynamiques	14
2.9	Conclusion	15
	Bibliographie	17

2.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons définir les principales notions théoriques nécessaires pour l'étude de la dynamique des collisions moléculaires à très basse énergie, notamment : (i) la section efficace, qui est la grandeur que nous voulons mesurer, et (ii) les résonances dynamiques, qui constituent le phénomène physique que nous cherchons à mettre en évidence.

2.2 La section efficace

La section efficace d'un processus bimoléculaire traduit la propension de ce processus à se produire. Lorsqu'une particule A, animée d'une vitesse v (correspondant à la vitesse relative des deux particules) traverse un gaz contenant n_B particules B (supposées immobiles) par unité de volume, elle décrit, pendant un intervalle de temps dt , un cylindre de profondeur vdt et dont la base est un disque d'aire σ centré sur la particule A et perpendiculaire au sens du mouvement. Le volume de ce cylindre est donc σvdt et il contient $n_B \sigma vdt$ particules B. L'aire σ est définie comme la section efficace de collision et le nombre de collisions par unité de temps de la particule A avec les particules B, ou la fréquence des collisions ω , vaut [1] :

$$\omega = v n_B \sigma \quad (2.1)$$

Lorsqu'il y a n_A particules par unité de volume, le nombre de collisions par unité de temps et par unité de volume est :

$$Z = n_A n_B v \sigma \quad (2.2)$$

On définit le paramètre d'impact b comme étant la distance minimale d'approche des particules A et B. Si $b = 0$, alors la collision est frontale. La section efficace de collision s'exprime alors :

$$\sigma = \pi b_c^2 \quad (2.3)$$

où b_c désigne le *paramètre d'impact critique*, c'est à dire la valeur maximale du paramètre d'impact pour laquelle il y a collision. Dans le cas du modèle des sphères dures, b_c correspond à la distance de contact. Si maintenant on considère un processus inélastique ou réactif, la section efficace devient :

$$\sigma_R = P \times \sigma \quad (2.4)$$

où P est la probabilité que le processus se produise lors d'une collision, avec $0 \leq P \leq 1$. La vitesse de réaction r est donc :

$$r = P \times Z = n_A n_B v \sigma_R \quad (2.5)$$

A partir de cette définition de vitesse, on définit la constante de vitesse de réaction microcanonique $k_n(v)$:

$$k_n(v) = v \sigma_R \quad (2.6)$$

La constante de vitesse de réaction $k_n(T)$, définie à une température T et pour un état quantique n des réactifs, est égale à la valeur moyenne de la constante de vitesse $k_n(v)$ pour une distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann $f(v)$.

$$k_n(T) = \int f(v)k_n(v)dv = \int v\sigma_R f(v)dv = \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int v\sigma_R \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.7)$$

où μ désigne la masse réduite des réactifs et k_B est la constante de Boltzmann. La constante de vitesse $k(T)$ peut également être écrite en fonction de l'énergie de collision $E_T = \mu v^2/2$:

$$k_n(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int \frac{E_T}{k_B T} \sigma_R \exp\left(-\frac{E_T}{k_B T}\right) d\left(\frac{E_T}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

La constante de vitesse totale est la somme des constantes de vitesses $k_n(T)$, pour une distribution thermique des états quantiques n :

$$k(T) = \sum_n P(n, T) k_n(T) \quad (2.9)$$

où $P(n, T)$ désigne la distribution de Boltzmann sur les états n des réactifs.

Dans ce manuscrit, les systèmes seront étudiés à une énergie définie (ensemble microcanonique), et non à une température définie. Ce sont donc bien des sections efficaces que nous allons déterminer en fonction de l'énergie de collision.

2.3 La fonction d'excitation

La valeur des sections efficaces de réaction dépend de l'énergie mise en jeu lors de la collision. Le tracé des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision est appelé la *fonction d'excitation*. Selon le type de processus étudié, l'allure de la fonction d'excitation sera différente. Dans le cas des collisions inélastiques, il s'agit d'un processus avec un seuil énergétique. En-dessous de ce seuil, l'énergie mise en jeu lors de la collision est insuffisante pour observer la transition rotationnelle étudiée et les sections efficaces sont nulles. Au-dessus de ce seuil, les sections efficaces seront plus au moins élevées, suivant que le processus est efficace ou non. Dans le cas d'une réaction exothermique sans barrière, comme c'est le cas de la réaction $S(^1D) + H_2 \rightarrow SH + H$, les sections efficaces augmentent quand l'énergie diminue.

2.4 Le référentiel du centre de masse

Prenons le cas d'une particule A de masse m_A , qui entre en collision avec une particule B de masse m_B , avec un angle γ . Dans le référentiel du laboratoire, la particule A est animée d'une vitesse \mathbf{v}_A , la particule B d'une vitesse \mathbf{v}_B , et le *centre de masse* (ou *centre de gravité*) des deux particules est lui-même en mouvement, avec une vitesse v_{cm} . La conservation de la quantité de

mouvement, $(m_A + m_B)\mathbf{v}_{cm} = m_A\mathbf{v}_A + m_B\mathbf{v}_B$, implique :

$$\mathbf{v}_{cm} = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right) \mathbf{v}_A + \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \right) \mathbf{v}_B \quad (2.10)$$

Ce mouvement d'ensemble du système n'intervient nullement dans la dynamique de collision. La collision en elle-même est uniquement définie par le déplacement relatif des deux partenaires. Nous utilisons donc le référentiel du centre de masse, dans lequel les vitesses des particules A et B sont respectivement \mathbf{w}_A et \mathbf{w}_B telles que :

$$m_A\mathbf{w}_A + m_B\mathbf{w}_B = 0 \quad (2.11)$$

La vitesse relative \mathbf{v}_r des deux particules est :

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B = \mathbf{w}_A - \mathbf{w}_B \quad (2.12)$$

et son module :

$$v_r = \sqrt{v_A^2 + v_B^2 - 2v_A v_B \cos(\gamma)} \quad (2.13)$$

avec γ l'angle entre \mathbf{v}_A et \mathbf{v}_B . Les vitesses dans le référentiel du centre de masse peuvent donc s'exprimer ainsi :

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_A &= \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \right) \mathbf{v}_r \\ \mathbf{w}_B &= \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right) \mathbf{v}_r \end{aligned} \quad (2.14)$$

La représentation graphique de la transformation des coordonnées dans le référentiel du laboratoire vers le référentiel de centre de masse est appelée diagramme de Newton. Les vitesses des particules exprimées dans le référentiel du centre de masse (\mathbf{w}_A et \mathbf{w}_B), et dans celui du laboratoire (\mathbf{v}_A et \mathbf{v}_B), sont liées par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_A &= \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{w}_A \\ \mathbf{v}_B &= \mathbf{v}_{cm} + \mathbf{w}_B \end{aligned} \quad (2.15)$$

L'énergie cinétique des deux particules, exprimée dans le référentiel du laboratoire est :

$$E_{lab} = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 = E_{cm}^T + E_T \quad (2.16)$$

où E_{cm}^T est l'énergie cinétique du centre de masse :

$$E_{cm}^T = \frac{1}{2}(m_A + m_B)\mathbf{v}_{cm}^2 \quad (2.17)$$

et E_T est l'énergie de translation relative des deux particules :

$$E_T = \frac{1}{2}m_A \mathbf{w}_A^2 + \frac{1}{2}m_B \mathbf{w}_B^2 = \frac{1}{2}\mu \mathbf{v}_r^2 = \frac{1}{2}\mu(v_A^2 + v_B^2 - 2v_A v_B \cos \gamma) \quad (2.18)$$

où μ désigne la masse réduite des deux particules :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (2.19)$$

Cela revient mathématiquement à étudier la collision d'une particule A « fictive » de masse μ et de vitesse v_r avec une particule B « fictive » de masse et de vitesse nulles. L'énergie de translation relative E_T , soit l'énergie cinétique des deux particules dans le référentiel du centre de masse, est bien l'énergie mise en jeu lors de la collision.

Après la collision, la particule A est défléchie avec un angle Θ dans le référentiel du laboratoire (et θ dans le référentiel du centre de masse). Lors d'une collision élastique, l'énergie cinétique est totalement restituée aux deux particules. Les lois de conservation impliquent que l'énergie de translation relative des deux particules après l'impact (E'_T) est égale à celle avant l'impact (E_T).

$$E_T = E'_T \quad (2.20)$$

La vitesse de translation relative après la collision est donc :

$$v'_r = v_r \quad (2.21)$$

De plus, la quantité de mouvement est conservée, donc :

$$m_A \mathbf{w}'_A + m_B \mathbf{w}'_B = 0 \quad (2.22)$$

et :

$$\begin{aligned} \mathbf{w}'_A &= \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \right) \mathbf{v}'_r \\ \mathbf{w}'_B &= \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right) \mathbf{v}'_r \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dans le cas d'une collision inélastique, une partie de l'énergie de collision est convertie en énergie interne E_i d'une ou des deux particules. Dans le cas d'une molécule, il peut s'agir d'une conversion en énergie électronique, vibrationnelle ou rotationnelle. La conservation en énergie implique :

$$E_T = E'_T + E_i \quad (2.24)$$

L'équation 2.23 est toujours valable, mais cette fois-ci, la norme du vecteur vitesse relative après

collision v'_r est :

$$v'_r = \sqrt{\frac{2E'_T}{\mu}} = \sqrt{\frac{2(E_T - E_i)}{\mu}} \quad (2.25)$$

La vitesse de « recul » des particules après collision sera donc amoindrie, du fait du transfert d'énergie. Dans le cas d'une collision réactive endothermique, le principe est identique : une partie de l'énergie de translation relative est convertie en l'énergie nécessaire pour que la réaction se produise.

Dans le cas d'une réaction exothermique, l'enthalpie de réaction ΔH est redistribuée en énergie cinétique et en énergie interne des produits. Si plusieurs états (électroniques, vibrationnels, rotationnels) du produit sont accessibles, alors ce produit peut être éjecté après la réaction, à plusieurs vitesses w' . La section efficace σ_R est égale à la somme des différentes contributions :

$$\sigma_R = \sum_{w'} I(w') \quad (2.26)$$

où $I(w')$ désigne la section efficace telle que le produit de réaction a une vitesse w' dans le référentiel du centre de masse.

2.5 La section efficace différentielle/intégrale

Après la collision, nous avons vu que la particule A est défléchie d'un angle Θ dans le référentiel du laboratoire (ou θ dans le référentiel du centre de masse). La dynamique de collision fait que la distribution des particules A peut être polarisée : dans le référentiel du centre de masse, les particules peuvent être défléchies préférentiellement vers certains angles θ . On définit la section efficace *différentielle* $I(\theta)$ [1] :

$$I(\theta) = \frac{d^2\sigma_R}{d^2\omega} \quad (2.27)$$

où $d^2\omega = \sin\theta d\phi d\theta$ est un petit élément d'angle solide vers lequel la particule est défléchie, et où ϕ désigne l'angle azimutal (hors du plan défini par les vecteurs vitesse \mathbf{v}_A et \mathbf{v}_B). Elle est exprimée en unité d'aire par stéradian. Dans le référentiel du laboratoire, elle s'exprime $I(\Theta) = d^2\sigma/d^2\Omega$, où $d^2\Omega$ désigne un petit élément d'angle solide. La section efficace différentielle permet de définir la section efficace *intégrale*, qui est obtenue en intégrant les sections efficaces différentielles sur tous les angles solides :

$$\sigma_R = \iint d^2\sigma_R = \iint I(\theta) d^2\omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I(\theta) \sin\theta d\phi d\theta \quad (2.28)$$

2.6 Energie centrifuge et moment angulaire

D'un point de vue classique, le mouvement d'approche d'une particule A de masse μ et de vitesse v vers une particule B (de masse et de vitesse nulles) est caractérisé par le vecteur de position relative \mathbf{R} et son vecteur vitesse \mathbf{v} (voir figure 2.1). En l'absence de forces agissant sur les molécules, tel qu'un potentiel d'interaction, l'énergie totale E_T est l'énergie cinétique de A, qui poursuit un mouvement rectiligne le long de \mathbf{v} . Au fur et à mesure que la particule A s'approche de B, la norme $R(t)$ et l'orientation de \mathbf{R} sont modifiées. A tout temps t , nous pouvons écrire que :

$$R^2 = v^2 t^2 + b^2 \quad (2.29)$$

en notant qu'à $t = 0$, $R = b$ (distance minimale d'approche).

Cette équation permet de montrer qu'il y a deux termes qui vont participer à l'expression de l'énergie cinétique E_T de A. En effet, en dérivant $R(t)$ par rapport à t , on obtient $dR^2/dt = 2R(dR/dt) = 2v^2 t$. Finalement, l'énergie cinétique du mouvement le long du vecteur de position relative est : $(\mu/2)(dR/dt)^2 = E_T(1 - b^2/R^2)$, où E_T est l'énergie cinétique de déplacement le long du mouvement rectiligne. Cette énergie cinétique peut donc s'écrire :

$$E_T = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{E_T b^2}{R^2} \quad (2.30)$$

Le premier terme correspond à l'approche de la particule A vers la particule B, le long de la ligne des centres. Lorsque les deux particules sont très éloignées, les vecteurs \mathbf{R} et \mathbf{v} sont presque colinéaires, et on peut considérer que la particule A se rapproche de la particule B dans l'axe des deux particules. Ce premier terme est alors prépondérant car $(E_T b^2/R^2) \rightarrow 0$ quand $R \rightarrow -\infty$. Quand les deux particules se rapprochent, le deuxième terme contribue de plus en plus. La rotation du vecteur \mathbf{R} par rapport au vecteur \mathbf{v} est de plus en plus importante et ce mouvement tend à éloigner le mouvement de A de l'axe entre les deux particules. En particulier, lorsque $R = b$, alors $dR/dt = 0$ et le deuxième terme est E_T . Ce deuxième terme constitue ce qu'on appelle l'énergie centrifuge.

Lorsqu'il existe un potentiel d'interaction $V(R)$ entre les deux particules, le mouvement de la particule A n'est plus rectiligne (mais le paramètre b est toujours défini). Si le potentiel est attractif, la particule A va se rapprocher de la particule B. L'énergie totale s'exprime alors ainsi :

$$E_T = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{E_T b^2}{R^2} + V(R) \quad (2.31)$$

Le terme $E_T b^2/R^2$ fait obstacle à l'approche de la particule A vers la particule B. Cet « obstacle » est appelé *barrière centrifuge*. La particule A ne peut entrer en collision avec la particule B que si son énergie est suffisante pour « vaincre » cette barrière. Nous définissons le potentiel

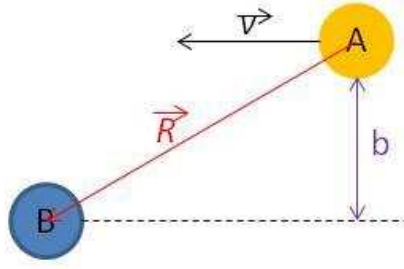


Figure 2.1 – Représentation classique de l’approche de deux partenaires de collision.

effectif V_{eff} comme la somme du potentiel d’interaction et de l’énergie centrifuge :

$$V_{eff} = V(R) + \frac{E_T b^2}{R^2} \quad (2.32)$$

L’énergie totale s’exprime donc ainsi :

$$E_T = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + V_{eff} \quad (2.33)$$

Ce mouvement de rotation, qui fait obstacle au rapprochement des deux particules, peut également être caractérisé grâce au moment angulaire \mathbf{L} . Celui-ci est défini comme le produit vectoriel du vecteur position et du vecteur quantité de mouvement $p = \mu dR/dt$:

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \wedge \mu \frac{d\mathbf{R}}{dt} \quad (2.34)$$

dont la norme est :

$$|L| = \mu \left| \frac{dR}{dt} \right| |R| \sin\psi \quad (2.35)$$

où ψ est l’angle entre \mathbf{R} et $d\mathbf{R}/dt$. Le moment angulaire est conservé à tout moment de la collision. On peut donc écrire, lorsque $R \rightarrow -\infty$, $(d\mathbf{R}/dt) = \mathbf{v}$ et $|R|\sin\psi = b$, et finalement :

$$L = \mu v b \quad (2.36)$$

L’équation 2.32 peut donc se réécrire :

$$V_{eff} = V(R) + \frac{L^2}{2\mu R^2} \quad (2.37)$$

Cette dernière équation montre que lorsque le moment angulaire est nul ($b = 0$), alors il n’y a pas de barrière centrifuge : la collision est « frontale » et il n’y a aucun mouvement de rotation.

2.7 Fonction d'opacité et ondes partielles

On appelle *fonction d'opacité* la fonction de probabilité $P(b)$ de réaction en fonction de paramètre d'impact b . Cette fonction est telle que $0 \leq P(b) \leq 1$. La section efficace de réaction, pour un paramètre d'impact compris entre b et $b + db$, est égale à [1] :

$$d\sigma_R = 2\pi b P(b) db \quad (2.38)$$

La fonction d'opacité est continue, car d'un point de vue classique, b peut prendre toutes les valeurs entre 0 et $+\infty$. La section efficace totale, à une énergie donnée, est donc obtenue en intégrant sur toutes les valeurs de b :

$$\sigma_R = 2\pi \int_0^\infty b P(b) db \quad (2.39)$$

Du point de vue de la mécanique quantique, le moment angulaire est quantifié. La fonction d'opacité n'est plus continue, et on fait intervenir les *ondes partielles*, définies pour chaque valeur de J (qui désigne le moment angulaire total, c'est-à-dire la somme du moment angulaire L et des moments angulaires totaux de chaque partenaire de collision). A chaque onde partielle est associé un potentiel effectif, dont la « hauteur » de la barrière centrifuge dépend de la valeur de J . Ces ondes partielles ne sont donc pas accessibles aux mêmes énergies, et l'ouverture de chaque canal dépend de la valeur de la barrière. Plus l'énergie de translation relative est élevée, et plus nombreuses seront les ondes partielles ouvertes. La fonction d'excitation totale est égale à la somme des différentes ondes partielles qui contribuent.

2.8 Le complexe de collision et les résonances dynamiques

Les forces de van der Waals, et en particulier les forces de dispersion à longue distance agissant entre dipôles induits, vont créer un potentiel d'interaction attractif entre deux molécules A et B. Le puits de potentiel ainsi créé est appelé puits de *van der Waals*. Lorsque A et B sont suffisamment proches l'une de l'autre, c'est-à-dire une fois qu'elles ont franchi la barrière centrifuge, il se forme un complexe appelé complexe de collision. C'est pendant la dissociation de ce complexe que peut avoir lieu une conversion d'énergie cinétique en énergie interne d'une des deux molécules. Plus la durée de vie de ce complexe est grande, et plus le processus d'échange d'énergie sera favorable. Après dissociation du complexe, si les molécules sont dans le même état quantique n qu'avant la collision, alors celle-ci est dite élastique. Si les molécules sont dans un état quantique n' différent, une partie de l'énergie cinétique d'approche a été transférée en énergie interne et la collision est dite inélastique. Si l'énergie totale est suffisante pour atteindre un état n' , le canal est dit « ouvert ». Sinon, il s'agit d'un canal « fermé ».

Le puits de potentiel peut soutenir des états liés du complexe de collision, dont l'énergie est

inférieure à la limite de dissociation. Lorsque l'énergie totale des deux molécules en approche est égale à l'énergie d'un état lié ou du complexe dont la limite de dissociation constitue un canal fermé, les deux molécules peuvent être « piégées » dans cet état, avant de se dissocier vers un canal ouvert. Un tel phénomène est appelé *résonance de Feshbach* [2] (voir la figure 2.2). L'effet tunnel à travers la barrière centrifuge peut également permettre aux deux molécules de se retrouver « piégées » dans un état quasi-lié du complexe de collision, avant de se redissocier. Il s'agit ici d'une *résonance de forme* [3] (voir la figure 2.2). Dans les deux cas, la durée de vie du complexe de collision est plus grande, et le processus de transfert d'énergie est plus efficace. La section efficace du processus est donc plus grande. Dans le tracé des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision, les résonances vont apparaître sous la forme de pics aux énergies correspondant aux états associés du complexe. La largeur de ces pics dépend de la durée de vie du complexe de collision, selon le principe d'indétermination d'Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$.

Les résonances de forme dépendent de la hauteur de la barrière centrifuge et chaque résonance est donc associée à une onde partielle. A très faible énergie de collision, peu d'ondes partielles sont ouvertes et les pics de résonances restent observables dans le tracé des sections efficaces intégrales. Cependant, plus l'énergie de collision est importante, et plus nombreuses sont les ondes partielles participant à la section efficace intégrale. Les pics de résonance, bien que présents, ne pourront pas être observés dans la fonction d'excitation, du fait de la superposition de toutes les ondes partielles. On appelle *régime de résonances*, la gamme (réduite) en énergie où les résonances peuvent être observées. Leur observation est donc un défi expérimental car elle nécessite d'atteindre des énergies de collisions très faibles (de l'ordre de quelques cm^{-1} , correspondant à des températures de l'ordre de quelques K^1).

L'observation expérimentale des résonances peut être interprétée comme la « spectroscopie » du complexe de collision, car elle met en évidence ses états-liés et quasi-liés. Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, la position en énergie des résonances dépend fortement du potentiel d'interaction entre les deux molécules. Leur observation expérimentale constitue donc un test particulièrement critique pour les surfaces d'énergie potentielle calculées par les théoriciens.

2.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons défini les notions importantes pour la suite. Au cours du chapitre suivant, nous allons étudier les outils expérimentaux nécessaires pour la détermination expérimentale des sections efficaces.

1. On rappellera que $1 \text{ cm}^{-1} \equiv 1,4 \text{ K (kT)} \equiv 0,12 \text{ meV} \equiv 2 \cdot 10^{-23} \text{ J} \equiv 12 \text{ J/mol}$.

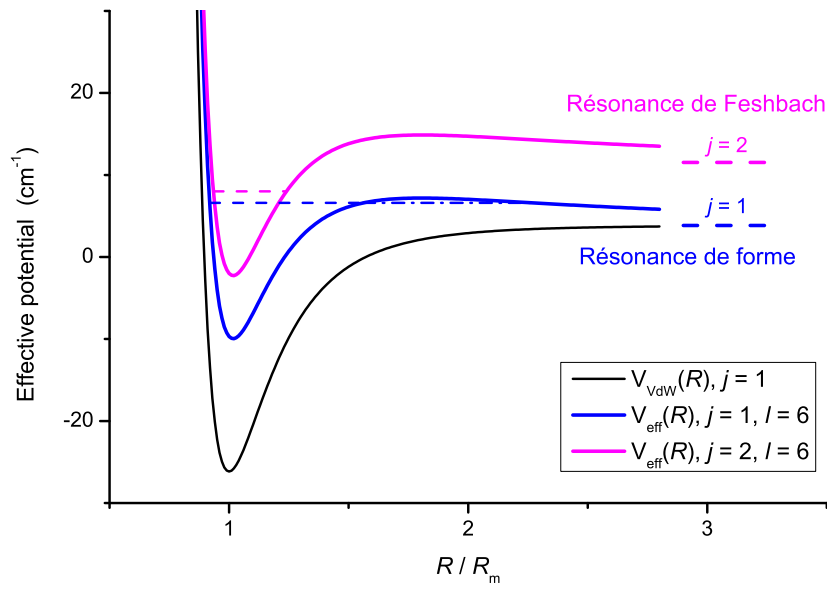


Figure 2.2 – Surface d'énergie potentielle de la collision inélastique $\text{CO} + \text{para-H}_2$ illustrant une résonance de forme et une résonance de Feshbach (adapté de Naulin et Costes [4]).

Bibliographie

- [1] Levine, R. D. *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge University Press (2005).
- [2] Yang, X. et Zhang, D. H. Dynamical resonances in the fluorine atom reaction with the hydrogen molecule. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 981 (2008).
- [3] Chandler, D. W. Cold and ultracold molecules : Spotlight on orbiting resonances. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 110901 (2010).
- [4] Naulin, C. et Costes, M. Experimental search for scattering resonances in near cold molecular collisions. *International Reviews in Physical Chemistry*, **33**, 427 (2014).

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

Sommaire

3.1	Les faisceaux moléculaires	21
3.2	Les faisceaux moléculaires croisés	25
3.2.1	Principe et historique	25
3.2.2	Les principales techniques actuelles	25
3.2.3	Les faisceaux moléculaires croisés à angle d'intersection variable	28
3.3	Détection des espèces	30
3.3.1	La spectroscopie multiphotonique résonante	30
3.3.2	Montages laser	31
3.3.3	La spectrométrie de masse à temps de vol	31
3.3.4	La jauge à ionisation rapide	32
3.3.5	Synchronisation	32
3.4	Caractérisation des faisceaux	34
3.4.1	Détermination de la vitesse des faisceaux	34
3.4.2	Détermination de la dispersion des vitesses	35
3.4.3	Divergence angulaire des faisceaux	37
3.4.4	Dispersion angulaire et angle moyen de collision	39
3.4.5	La dispersion des énergies de collision	43
3.4.6	Optimisation des faisceaux	44
3.5	Du signal mesuré à la fonction d'excitation	44
3.5.1	Acquisition du signal	44
3.5.2	Traitement du signal	45
3.5.3	Conversion densité-flux	48
3.6	Comparaison avec les fonctions d'excitation théoriques	51
3.7	Mesures de spectres REMPI	51
3.8	Détermination de la température rotationnelle des faisceaux	52
3.9	Estimation de la température effective de la vanne	52
	Bibliographie	55

3.1 Les faisceaux moléculaires

Le développement des faisceaux supersoniques a commencé au début des années 1950. En 1951, l'étude théorique de Kantrowitz et Grey [1], suivie des essais expérimentaux de Kistia-kowsky et Slichter [2], suggère que l'utilisation d'un faisceau supersonique à la place d'une source effusive permettrait un gain important de l'intensité du faisceau. La première démonstration expérimentale est l'étude de Becker et Bier [3] en 1954. Cette technique a ensuite été développée et est à présent utilisée aussi bien pour les études de spectroscopie que pour les études de dynamique moléculaire.

Un écoulement supersonique est créé lors de la détente isentropique d'un gaz d'un réservoir (de vitesse nulle) à une pression p_0 et à une température T_0 (dite température de *stagnation*) vers une chambre dont la pression est inférieure, au travers d'une tuyère. Lors de la détente, les collisions au niveau de cette tuyère sont nombreuses, l'énergie interne des molécules de masse m est transférée en énergie cinétique. L'écoulement obtenu possède une température T et une vitesse u . Le premier principe de la thermodynamique et le principe de Bernoulli permettent d'écrire [4] :

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{1}{2} m u^2 \quad (3.1)$$

où c_p est la capacité calorifique à pression constante et $c_p T_0 = h_0$ est l'enthalpie de stagnation du gaz. L'équation 3.1 montre que lors de la détente supersonique, l'énergie interne du gaz du réservoir est convertie en énergie cinétique et en énergie interne de l'écoulement. Plus la vitesse est élevée et plus la température de l'écoulement est faible.

Une grandeur importante utilisée pour caractériser un écoulement est le *nombre de Mach* M . Il se définit comme le rapport de la vitesse de l'écoulement u sur la vitesse du son dans l'écoulement a [4] :

$$M = \frac{u}{a} \quad (3.2)$$

La vitesse du son est par définition la vitesse de propagation des ondes sonores dans l'écoulement. Elle est donc une mesure des effets de compressibilité du gaz au sein de l'écoulement. Pour un gaz parfait, elle est donnée par la relation :

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}} \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (3.3)$$

où $\gamma = C_p/C_v$ est le rapport des chaleurs spécifiques du gaz et

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (3.4)$$

est la vitesse quadratique moyenne des particules d'un gaz à une température T . On obtient

donc :

$$M^2 = \frac{u^2}{a^2} = \frac{3u^2}{\gamma \langle v^2 \rangle} \quad (3.5)$$

Le carré du nombre de Mach prend donc une signification physique directe car il permet de comparer l'énergie cinétique due au mouvement *externe* de l'écoulement (son déplacement) avec celle du mouvement *interne* des particules au sein de celui-ci. L'écoulement est dit subsonique si $M < 1$, sonique si $M = 1$ et supersonique si $M > 1$. Dans ce dernier cas, l'écoulement n'est pas en mesure de « percevoir » les perturbations au sein de celui-ci, car il se déplace plus rapidement que les ondes de propagation liées à ces perturbations.

Pour un écoulement supersonique, on distingue deux cas limites : le régime continu et le régime moléculaire libre. Le régime continu est dominé par les collisions et l'équilibre thermodynamique est atteint. Le nombre de Mach est une grandeur appropriée pour définir un écoulement dans ce régime. Notamment, la technique CRESU (*Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme*) utilisée par une autre partie de l'équipe Collisions Moléculaires en Milieux Extrêmes (COMEX) fait intervenir ce type d'écoulement [5, 6].

Dans le régime moléculaire libre, pratiquement toute l'énergie interne des molécules est transférée en énergie cinétique, et les collisions entre les molécules au sein de l'écoulement sont inexistantes. L'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, et nous ne pouvons donc pas définir de température d'écoulement T . En revanche, nous pouvons définir la température de translation T_{trans} , qui correspond à la température à laquelle serait un gaz à l'équilibre thermodynamique possédant la même distribution des vitesses. Le régime moléculaire libre permet d'atteindre des températures de translation très basses, de l'ordre de 1 K. Sans collision, la vitesse du son ne peut plus être définie, et le nombre de Mach perd de sa signification. On introduit alors la grandeur sans dimension appelée *rapport des vitesses* S (nous utiliserons par la suite le terme anglophone de *speed ratio*). Cette grandeur est définie comme le rapport entre la vitesse de l'écoulement u et la vitesse la plus probable α d'une distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann à la température de translation T_{trans} du faisceau [4] :

$$S = \frac{u}{\alpha} \quad (3.6)$$

avec :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T_{trans}}{m}} \quad (3.7)$$

On en tire l'expression suivante :

$$S = \left(\frac{\frac{1}{2}mu^2}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Le signification physique du speed ratio est donc similaire à celle de M^2 et correspond au rapport de l'énergie cinétique de l'écoulement sur l'énergie cinétique des particules au sein de

celui-ci.

Dans un faisceau moléculaire en régime continu, la distribution des vitesses consiste en une distribution de Maxwell-Boltzmann centrée sur la vitesse de propagation du faisceau [4] :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} (v - u)^2 \right) \quad (3.9)$$

où T et u désignent la température et la vitesse d'écoulement la plus probable. Dans le cas d'un régime moléculaire libre, on obtient une expression similaire en considérant que T désigne la température de translation T_{trans} :

$$f(v) \propto v^2 \exp -\frac{(v - u)^2}{\alpha^2} \quad (3.10)$$

En injectant l'équation 3.6 dans l'équation précédente, on obtient :

$$f(v) \propto v^2 \exp \left(-S^2 \left(\frac{v}{u} - 1 \right)^2 \right) \quad (3.11)$$

Pour une température de translation T_{trans} très inférieure à la température de stagnation T_0 , on peut considérer que la vitesse u a atteint sa valeur limite u_∞ et elle peut donc s'exprimer ainsi [4] :

$$u \simeq u_\infty = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)^{1/2} \alpha_0 \quad (3.12)$$

avec :

$$\alpha_0 = \left(\frac{2k_B T_0}{m} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

est la vitesse la plus probable d'une distribution de Maxwell à la température de stagnation T_0 .

Comme le montre la figure 3.1, le faisceau moléculaire est obtenu en utilisant un écorceur (par la suite, nous utiliserons le terme anglophone *skimmer*). Celui-ci va permettre de sélectionner les molécules au centre de l'écoulement supersonique. L'intérêt est double. Au centre de l'écoulement se situent les molécules ayant subi le nombre de collisions le plus important en sortie de tuyère. Leur refroidissement (translationnel et rotationnel) est donc le plus important. Ceci est primordial notamment dans l'étude des collisions inélastiques où l'on cherche à obtenir des molécules dans le faisceau dans l'état rotationnel fondamental. De plus, le skimmer permet de diminuer la divergence angulaire du faisceau. Comme nous le verrons ultérieurement, ceci va avoir une importance pour la résolution en énergie de l'expérience. Plus le diamètre du skimmer sera petit, et plus la divergence sera faible, donc meilleure sera la résolution en énergie, avec la limite que la densité de molécules au sein du faisceau sera également plus faible, ainsi que le signal mesuré.

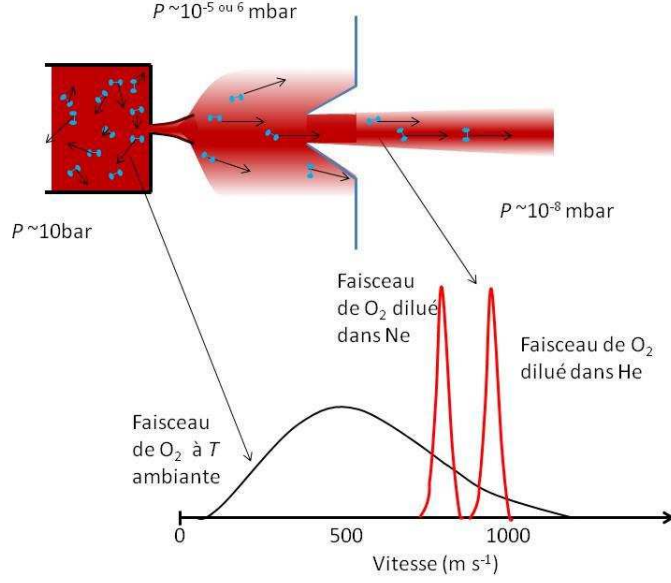


Figure 3.1 – Production d’un faisceau supersonique. Au sein du réservoir, les molécules suivent une distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann. Lors de la détente, l’énergie interne est convertie en énergie cinétique, et la distribution des vitesses est resserrée autour de la vitesse u du faisceau (adapté de van de Meerakker *et al.* [7]).

Dans l’expérience décrite dans ce manuscrit, les faisceaux moléculaires sont pulsés. Chaque « impulsion » de gaz présente un profil temporel gaussien, ainsi qu’un profil radial gaussien de symétrie cylindrique. La densité n_i de molécules, en un point M de l’impulsion de gaz à un instant t , peut donc s’exprimer ainsi [8] :

$$n_i[M(t)] = n_i^0 \exp\left(-\frac{\rho_i^2}{\delta_i^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta t_i^2}{\tau_i^2}\right) \quad (3.14)$$

où l’indice $i = 1$ ou $i = 2$ suivant qu’il s’agit d’un faisceau produit par la Vanne Pulsée 1 (VP1) ou la Vanne Pulsée 2 (VP2). τ_i désigne la demi-largeur à 1/e (HWE) du profil temporel et Δt_i est le décalage temporel entre le point $M(t)$ et le maximum d’intensité du faisceau. δ_i représente le HWE radial, et dépend de l’angle de divergence α_i du faisceau. ρ_i représente le décalage spatial entre le point $M(t)$ et l’axe de propagation du faisceau. n_i^0 désigne la densité maximale du faisceau.

3.2 Les faisceaux moléculaires croisés

3.2.1 Principe et historique

Le principe des faisceaux moléculaires croisés consiste à faire entrer en collision deux faisceaux moléculaires avec un angle d'intersection γ . L'utilisation de deux faisceaux supersoniques dont la vitesse est connue, permet d'obtenir une énergie de collision parfaitement définie, selon l'équation 2.18.

La première étude utilisant la technique des faisceaux moléculaires croisés a été publiée en 1955 par Taylor et Datz [9], qui ont étudié la réaction $\text{K} + \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{H}$. Dans les années 1960, plusieurs études ont utilisé cette technique : le groupe de Herschbach étudie notamment les réactions faisant intervenir des alcalins [10], tandis que le groupe de Polanyi étudie les réactions impliquant des halogènes et l'hydrogène [11]. Un historique plus détaillé est développé par Casavecchia [12].

La première expérience de faisceaux moléculaires croisés « universelle » a été développée par Herschbach et Lee [13]. L'universalité de cette machine réside notamment dans le mode de détection, qui consiste en un spectromètre de masse avec ionisation par impact électronique. Tout type de réaction chimique peut donc être étudié. Les deux faisceaux moléculaires ont un angle d'intersection $\gamma = 90^\circ$ et le spectromètre de masse est rotatif, et permet ainsi de déterminer les sections efficaces différentielles. Il permet aussi de mesurer le temps de vol des produits de réaction, et donc de déterminer la distribution en énergie dans les différents produits. Un schéma d'un montage de faisceaux moléculaires croisés « classique » est présenté sur la figure 3.2. Il s'agit de l'expérience du groupe de Casavecchia, de l'Università degli Studi di Perugia (Italie).

C'est ce type de faisceaux moléculaires croisés, avec un angle d'intersection fixe et un détecteur rotatif, qui a permis d'observer pour la première fois, au milieu des années 2000, des phénomènes de résonance dans une réaction chimique [14], bien que la méthode de détection soit différente.

En 1986, Herschbach, Lee et Polanyi ont reçu le prix Nobel de chimie « pour leur contribution concernant la dynamique des processus chimiques élémentaires » [15–17].

3.2.2 Les principales techniques actuelles

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 2, les résonances ne peuvent être observées qu'aux très basses énergies de collision ($E_T \leq 20 \text{ cm}^{-1}$). Un montage classique ne permet pas d'atteindre des énergies de collision aussi basses. Comme le montre l'équation 2.18, l'énergie de collision dépend de la vitesse des deux faisceaux, ainsi que de l'angle d'intersection γ . C'est donc

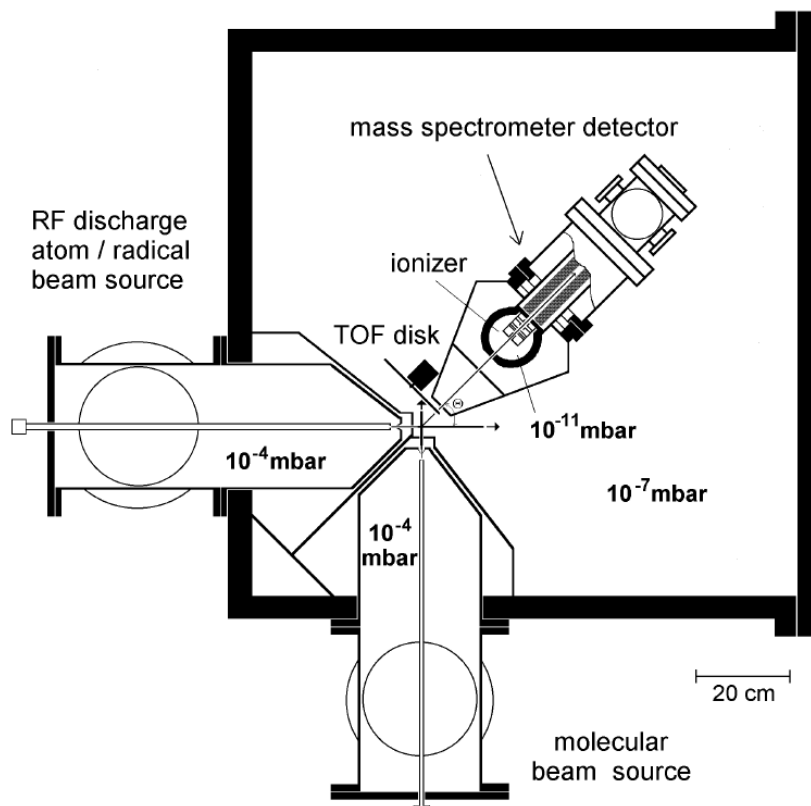


Figure 3.2 – Schéma d'un montage de faisceaux moléculaires croisés « classiques », issu de Casavecchia [12].

ces paramètres qu'il va falloir optimiser afin d'obtenir l'énergie de collision la plus faible possible.

Les faisceaux moléculaires croisés avec décélérateur Stark

Dans un tel appareillage, un des deux faisceaux moléculaires est décéléré au moyen d'un décélérateur Stark (voir figure 3.3). L'application de l'effet Stark pour décélérer un paquet de molécules a été démontré en 1999 par Bethlem *et al.* [18]. Le principe de l'effet Stark repose sur l'interaction entre un champ électrique et une molécule polaire. Certains états quantiques de la molécule polaire ont un effet Stark positif, c'est-à-dire qu'ils minimisent leur énergie en champ faible. De tels états sont appelés chercheurs de champ faible. Les états quantiques ayant un effet Stark négatif sont appelés états chercheurs de champ fort, parce qu'ils maximisent leur énergie en champ faible. Seuls les états chercheurs de champ faible vont pouvoir être piégés et ralentis par le décélérateur Stark. Celui-ci est constitué d'une série d'électrodes, dont la moitié est sous tension (une électrode sur deux), et l'autre moitié hors tension. À l'approche d'une électrode sous tension, la molécule dans un état chercheur de champ faible « perçoit » le champ électrique

créé comme une barrière de potentiel, et son énergie cinétique diminue. Une fois qu'elle a franchi cette électrode, et pour éviter qu'elle ne regagne, en s'éloignant du champ, l'énergie cinétique perdue, la paire d'électrode est mise hors-tension, tandis que l'électrode suivante est activée, et le phénomène est répété. L'énergie cinétique perdue tout au long du décélérateur Stark permet à la molécule d'atteindre des vitesses inférieures à 100 m/s. Cette technique présente l'avantage d'obtenir une impulsion de molécules avec une dispersion des vitesses très faible et un état quantique donné très bien défini. L'énergie de collision peut être modifiée en variant la vitesse du faisceau Stark. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est applicable qu'aux molécules polaires. De plus, le deuxième faisceau n'est pas ralenti, et l'angle d'intersection $\gamma = 90^\circ$ fait que la vitesse relative reste élevée. En effet, l'équation 2.18 montre que dans le cas limite où $v_A = 0$, alors $v_r = v_B$. Cette technique est notamment utilisée par le groupe de van de Meerakker, de Radboud University Nijmegen (Pays-Bas), qui utilise la technique d'imagerie en vitesse pour déterminer des sections efficaces différentielles [19, 20].

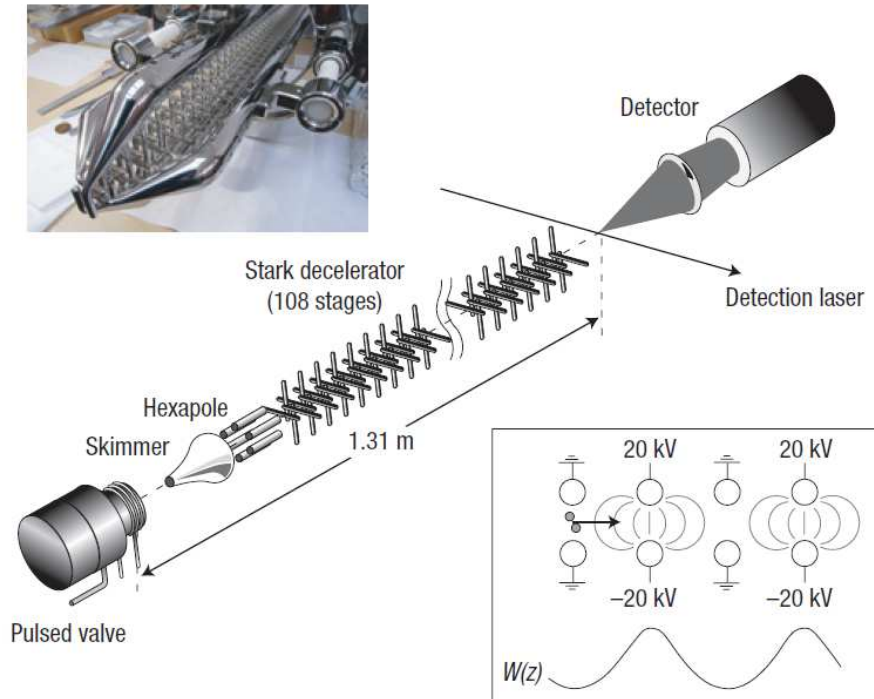


Figure 3.3 – Schéma d'un décélérateur Stark, issu de van de Meerakker *et al.* [7].

Les faisceaux « fusionnés »

L'expérience des faisceaux « fusionnés » (« merged beams ») n'est pas à proprement parler une expérience de faisceaux moléculaires croisés, dans le sens où les faisceaux ne se croisent pas. Cette technique consiste à « fusionner » deux faisceaux moléculaires, en courbant la trajectoire d'un faisceau de telle sorte qu'elle épouse la trajectoire du second faisceau (voir figure 3.4).

Cette technique est connue depuis longtemps pour les réactions ion–molécule [21]. Cependant, la manipulation des espèces neutres est plus complexe, et les premières études de réactions neutre–neutre en « merged-beams » ont été effectuées par le groupe de Narevicius de l’Institut Weizmann (Israël) [22, 23], puis par le groupe d’Osterwalder, à l’Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) [24]. La « courbure » est effectuée par effet Zeemann. Le principe est similaire à l’effet Stark, mais dans ce cas, il s’agit de l’interaction entre un champ magnétique et une molécule présentant un moment magnétique. La molécule n’est pas ralentie, mais simplement guidée. Les vecteurs vitesse des deux partenaires de collisions \mathbf{v}_A et \mathbf{v}_B étant colinéaires, la vitesse relative est : $v_r = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|$. L’énergie de collision est donc modifiée en faisant varier la vitesse d’un faisceau par rapport à l’autre. Si $v_A \simeq v_B$, l’énergie de collision atteinte peut être très petite ($E_T < 0,01 \text{ cm}^{-1}$).

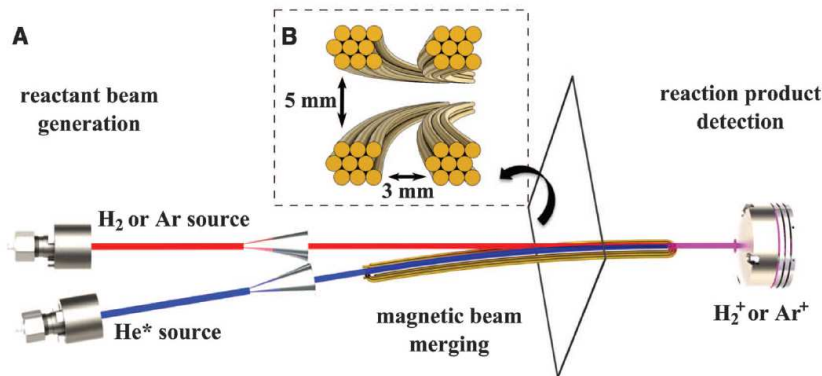


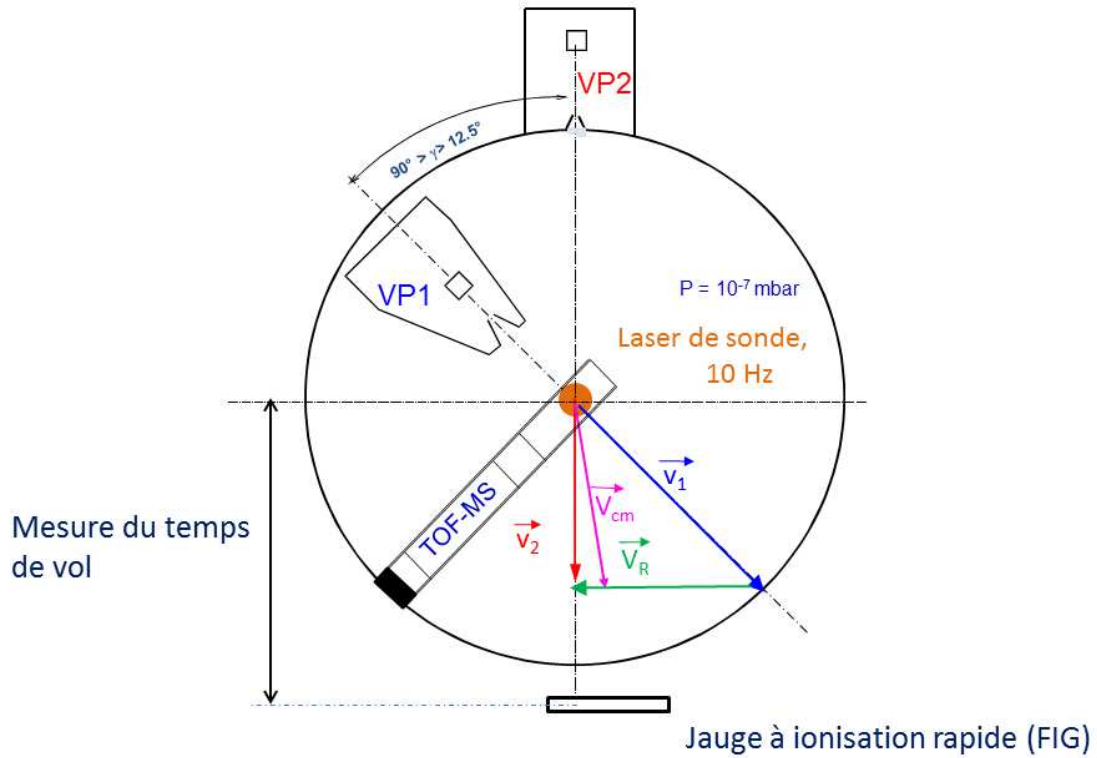
Figure 3.4 – Schéma d’un montage de « merged beams », issu de Henson *et al.* [22].

3.2.3 Les faisceaux moléculaires croisés à angle d’intersection variable

Le schéma du montage de faisceaux moléculaires croisés utilisé pour les études présentées dans ce manuscrit, est représenté sur la figure 3.5. L’expérience est composée d’une chambre de collision sous vide au centre de laquelle deux faisceaux moléculaires se croisent avec un angle d’intersection γ . Ils sont produits par des tuyères pulsées, que nous nommerons par la suite VP1 et VP2. Le centre de la chambre de collision est appelé par la suite *point de croisement* et constitue l’origine des distances. Les différentes distances sont récapitulées dans le tableau 3.1. La particularité de cette expérience, par rapport à une expérience de faisceaux moléculaires croisés classique, est que le carter contenant la vanne VP1 est monté sur un couvercle tournant relié à un moteur pas à pas. L’angle d’intersection des deux faisceaux est continûment variable, avec :

$$12,5 \leq \gamma \leq 90^\circ$$

Lorsque $\gamma < 12,5^\circ$, le carter de VP1 occulte le faisceau issu de VP2, et les collisions ne peuvent donc plus avoir lieu.



2

Figure 3.5 – Schéma du montage des faisceaux moléculaires croisés à angle d'intersection variable.

Distance entre le point de croisement et	notation	distance / mm
Vanne Pulsée 1	d_{VP1}	139
Vanne Pulsée 2	d_{VP2}	355
Jauge à Ionisation Rapide	L	393

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des distances dans l'expérience. L'origine des distances est le point de croisement.

Remarque : La chambre de collision, le carter de VP1 et l'enceinte de VP2 possèdent chacun leur propre système de pompage. Les pressions typiquement atteintes sont de l'ordre de 10^{-6} mbar à l'intérieur du carter de VP1 et 10^{-7} mbar à l'intérieur de la chambre de collision et de l'enceinte de VP2.

Les tuyères utilisées sont de type « Even-Lavie » [25, 26]. Elles sont chacune en contact avec une tête froide reliée à un circuit de refroidissement à l'hélium liquide, et peuvent ainsi être refroidies par cryogénie. Un compresseur permet des détentes successives d'hélium liquide dans le circuit de refroidissement, par cycle de Joule-Thomson. Une résistance placée près de

la vanne permet de contrebalancer automatiquement le refroidissement cryogénique, suivant la température de consigne T_{cons} que l'on souhaite appliquer à la vanne, avec :

$$10 \leq T_{cons} \leq 310 \text{ K}$$

Changer la température T_{cons} d'une vanne permet de changer la vitesse du faisceau produit par cette vanne, selon l'équation 3.12. Le montage dispose de deux circuits de refroidissement supplémentaires :

1. une tête froide est placée sous la chambre de collision et permet de condenser les impuretés résiduelles que le pompage ne parvient pas à évacuer ;
2. la dernière tête froide permet de refroidir un cryostat permettant de convertir l'hydrogène moléculaire sous sa forme *normal*-H₂ en sa forme *para*-H₂.

L'équation 2.13 nous permet de déterminer, pour une vitesse v_B fixée, quelle valeur doit prendre la vitesse v_A pour que la vitesse relative, et donc l'énergie de collision, soit la plus faible possible :

$$\frac{dv_r}{dv_A} = v_A - v_B \cos \gamma \quad (3.15)$$

v_r est minimal si $dv_r/dv_A = 0$ et donc si $v_A = v_B \cos \gamma$. Pour des faibles angles, nous pouvons écrire que $v_A = v_B$ permet d'obtenir l'énergie de collision la plus faible possible. Dans toutes nos études, le but est donc d'obtenir deux vitesses similaires pour les faisceaux produits par VP1 et VP2. Nous allons étudier les collisions moléculaires de CO et de O₂ avec H₂. Du fait de sa masse plus réduite, la vitesse de cette dernière molécule est la plus élevée, et elle sera donc limitante. Pour obtenir des énergies de collision les plus petites possibles, il faut donc ralentir au maximum le faisceau de H₂ et ajuster ensuite la vitesse du partenaire de collision. Ce ralentissement est effectuée grâce au refroidissement cryogénique des tuyères.

3.3 Détection des espèces

3.3.1 La spectroscopie multiphotonique résonante

Au point de croisement, les espèces sont sondées par la technique d'ionisation multiphotonique résonante (Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI)). Le principe de cette technique réside dans le fait que l'espèce sondée absorbe un ou plusieurs photons pour être excitée vers un état électronique excité (voir figure 3.6). Un ou plusieurs photons (de longueur d'onde identique ou différente de celle des photons d'excitation) sont alors absorbés pour ioniser la molécule. On dit alors qu'il s'agit de REMPI ($m + n$), où m désigne le nombre de photons nécessaires pour exciter la molécule et n celui pour ioniser. Si les photons d'ionisation ont une longueur d'onde différente de celle des photons d'excitation, on note ($m + n'$).

Nous utilisons un laser pulsé à 10 Hz, dont l'axe de propagation du faisceau est perpendiculaire au plan de croisement des deux faisceaux. Ceci permet d'observer le même effet Doppler-

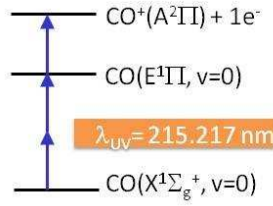


Figure 3.6 – Schéma du principe de la spectroscopie REMPI, appliqué à la molécule CO : deux photons de longueur d’onde identique excitent la molécule vers l’état E , puis un troisième photon de longueur d’onde identique ionise CO.

Fizeau quel que soit l’angle d’intersection γ entre les deux faisceaux. En effet, après la collision, une espèce possédant une vitesse \mathbf{v}' dans le référentiel du laboratoire participera au signal à une longueur d’onde du laser λ_L donnée par la relation Doppler-Fizeau :

$$\lambda_L = \lambda_0(1 - v'_L/c) \quad (3.16)$$

où λ_0 est le centre de la transition sondée, v'_L est la projection de \mathbf{v}' sur l’axe de propagation du laser et c est la vitesse de la lumière. Comme nous l’avons vu précédemment, l’orientation de \mathbf{v}' dépend de l’orientation du centre de masse, qui dépend de l’angle d’intersection γ . Lorsque l’axe du laser est perpendiculaire au plan de croisement des deux faisceaux, la projection de \mathbf{v}' sur celui-ci est constant quel que soit γ [8].

3.3.2 Montages laser

Les différents montages laser utilisés sont représentés dans les figures 3.9, 3.8 et 3.7. Nous utilisons un laser pulsé Nd :YAG qui pompe ensuite un laser à colorant.

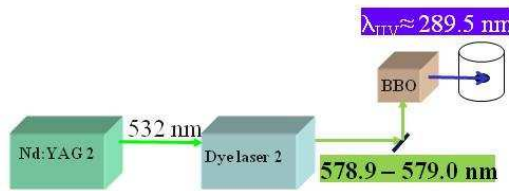


Figure 3.7 – Schéma descriptif du montage laser expérimental utilisé pour obtenir la longueur d’onde nécessaire pour sonder H_2 .

3.3.3 La spectrométrie de masse à temps de vol

Les espèces ionisées par le laser sont détectées grâce à un spectromètre de masse à temps de vol (Mass Spectrometry - Time-of-Flight (MS-TOF)) de type Wiley-McLaren [27]. Une photographie est présentée sur la figure 3.10. Immédiatement après avoir été créés par l’impulsion

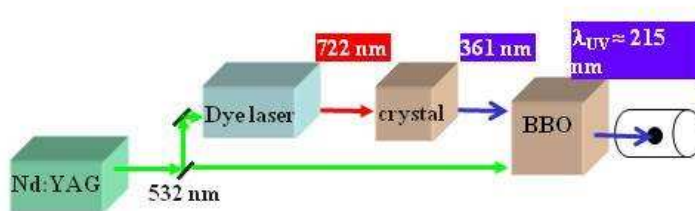


Figure 3.8 – Schéma descriptif du montage laser expérimental utilisé pour obtenir la longueur d’onde nécessaire pour sonder CO.

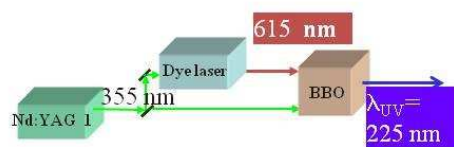


Figure 3.9 – Schéma descriptif du montage laser expérimental utilisé pour obtenir la longueur d’onde nécessaire pour sonder O₂.

laser au point de croisement, les ions sont accélérés grâce à un champ électrique, jusqu’à une galette de microcanaux (Microchannel Plate (MCP)). Le temps de vol à l’intérieur du spectromètre dépend du rapport $\sqrt{m/z}$ de l’espèce sondée, où m désigne sa masse et z sa charge. Le signal électrique créé par les MCP est transmis jusqu’à un *boxcar averager*, puis est intégré sur une fenêtre temporelle dont nous choisissons la largeur.

3.3.4 La jauge à ionisation rapide

Une jauge à ionisation rapide (Fast Ionization Gauge (FIG)) se situe 393 mm en dessous du point de croisement. Elle est dite « rapide » car une partie de l’électronique est placée directement sur celle-ci, ceci afin de diminuer son temps de réponse. Nous estimons ce temps de réponse à 3 μ s. La FIG possède un écran avec un trou de diamètre 6 mm. Une photographie est présentée en figure 3.11. Le signal mesuré par la FIG est transmis à un oscilloscope et le profil FIG enregistré correspond directement à celui affiché par celui-ci.

3.3.5 Synchronisation

L’objectif de l’expérience étant de faire entrer en collision deux faisceaux et de sonder les molécules juste après la collision, la synchronisation des différents événements tient un rôle important. Elle est résumée dans la figure 3.12. L’ordre de « tir » de VP1, de VP2 et du laser de sonde est déterminé par un générateur de retards, dont l’origine des temps t_0 est réinitialisée à une fréquence de 10 Hz. Le délai de tir du laser est réglé de telle sorte que l’impulsion laser

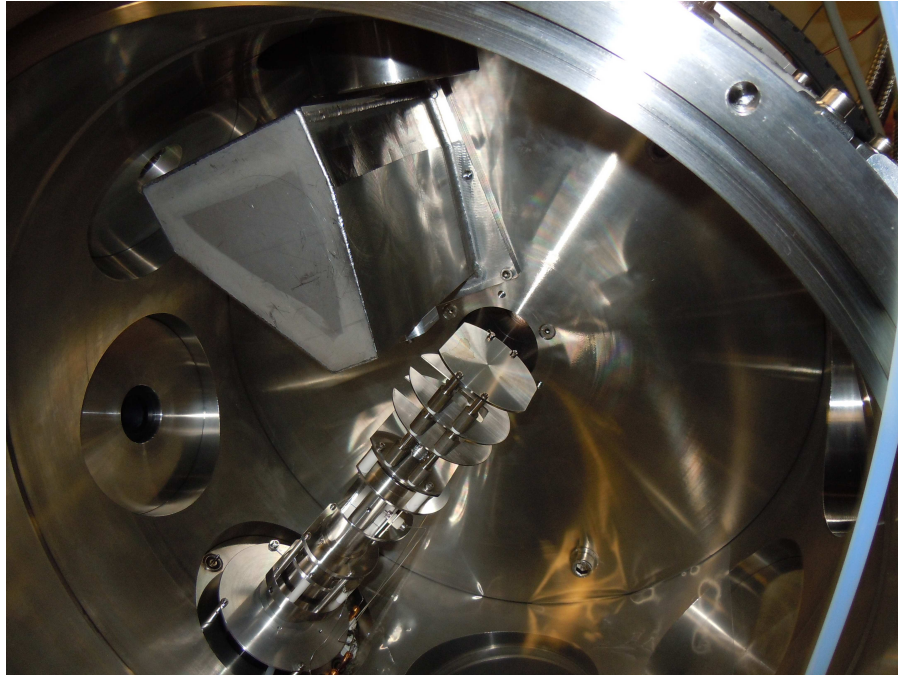


Figure 3.10 – Photographie du spectromètre de masse à temps de vol, monté à l'intérieur de l'enceinte de collision. Le carter de contenant VP1 est également visible.

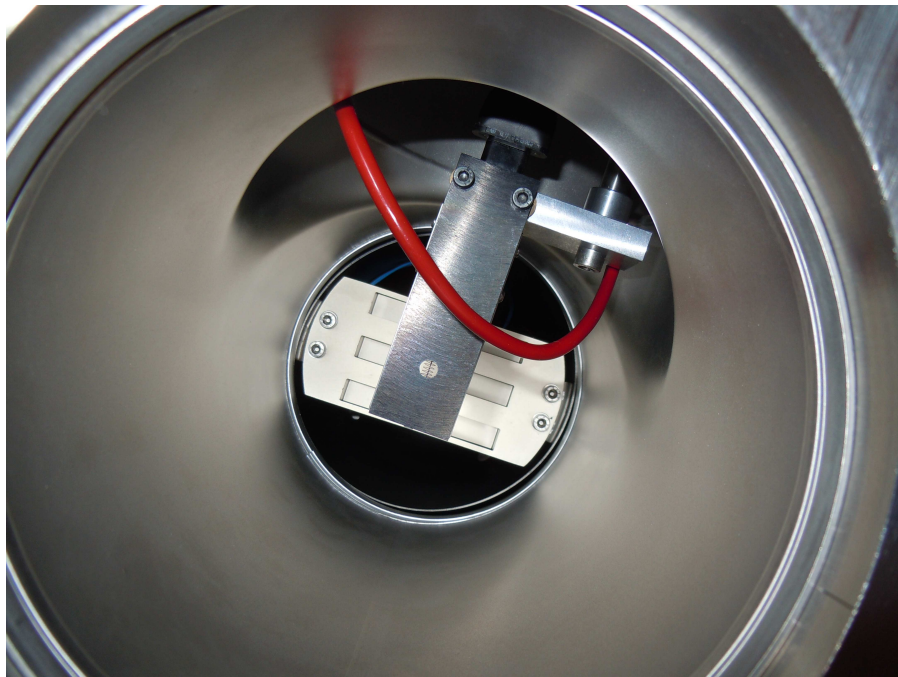


Figure 3.11 – Photographie de la FIG vue depuis l'intérieur de l'enceinte de collision.

arrive au point de croisement à $t = t_0 + 1000 \mu\text{s}$. Ce temps est considéré comme l'origine des temps dans l'expérience. Au moment où l'impulsion laser arrive au point de croisement, $t = 0$.

Ce temps permet de synchroniser la FIG et les impulsions de gaz.

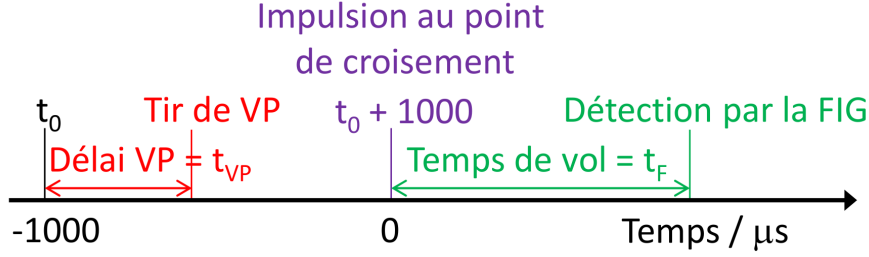


Figure 3.12 – Schéma de la synchronisation des différents éléments entre eux.

Remarque : La fréquence étant de 10 Hz, à chaque période $\tau = 0,1$ s est associée une mesure. Ainsi, m mesures correspondent à τm s.

3.4 Caractérisation des faisceaux

Les faisceaux sont caractérisés en terme de vitesse v , de dispersion des vitesses $\delta v/v$ et de divergence angulaire α .

3.4.1 Détermination de la vitesse des faisceaux

La détermination de la vitesse des faisceaux est effectuée en mesurant un profil temporel de l'impulsion de gaz à deux endroits différents : au niveau du point de croisement, grâce à la technique REMPI, et au niveau de la FIG, grâce à celle-ci.

Profil temporel au point de croisement

Comme nous l'avons vu précédemment, l'impulsion laser est au point de croisement à $t = 0 \mu s$ ($= t_0 + 1000 \mu s$). Il faut donc déterminer le délai idéal de tir de la vanne (VP1 ou VP2) de telle sorte que le maximum de l'impulsion de gaz soit au niveau du point de croisement à $t = t_0 + 1000 \mu s$. Ceci est effectué en effectuant un balayage temporel du délai de tir de la vanne. D'un point de vue expérimental, ce balayage est effectué en effectuant m mesures par temps t compris entre t_1 et t_2 , avec un pas Δt . Ces m mesures sont ensuite moyennées, et la courbe obtenue correspond au profil temporel de l'impulsion au point de croisement. Ce profil est ensuite simulé par une gaussienne, centrée sur t_{VP} et de HWE τ_{VP} (voir l'équation 3.14).

Remarque : Le temps $1000 - t_{VP}$ ne correspond pas au temps de vol entre la vanne considérée et le point de croisement. En effet, t_{VP} correspond au délai optimal auquel il faut ordonner à la vanne de s'ouvrir, et non au temps auquel le maximum de l'impulsion de gaz est en sortie de la tuyère. La différence entre ces deux temps correspond au temps mis par la vanne pour s'ouvrir, du fait de la résistance mécanique notamment. La vitesse ne peut donc pas être déterminée avec cette seule mesure.

Profil temporel au niveau de la FIG

Une fois que le délai de tir optimal est obtenu, un second profil temporel est mesuré par la FIG puis simulé par une fonction gaussienne, centré sur t_F et de largeur τ_F . La vitesse du faisceau est donc :

$$v = \frac{L}{t_F} \quad (3.17)$$

avec $L = 393$ mm.

Remarque : On peut à présent estimer le temps d'ouverture $\delta t_{ouverture}$ en comparant le temps mis pour parcourir la distance d_{VP} entre la sortie de la vanne et le point de croisement ($t_1 = d_{VP}/v$) et $1000 - t_{VP}$:

$$\delta t_{ouverture} = 1000 - t_{VP} - t_1 = 1000 - t_{VP} \frac{d_{VP}}{v} \quad (3.18)$$

Il est de l'ordre de $50 \mu s$ pour VP1 ($d_1 = 139$ mm) et de $70 \mu s$ pour VP2 ($d_2 = 355$ mm).

3.4.2 Détermination de la dispersion des vitesses

Afin de déterminer la distribution des vitesses des espèces au sein des faisceaux, on suppose que ces profils de vitesse peuvent être modélisés par des fonctions gaussiennes centrées sur la vitesse moyenne u et de HWE δv . Le profil des vitesses peut donc s'écrire :

$$f(v) \propto u^2 \exp - \frac{(v - u)^2}{\delta v^2} \propto \exp \left(-S^2 \left(\frac{v}{u} - 1 \right)^2 \right) \quad (3.19)$$

où le speed ratio s'exprime ainsi :

$$S = \frac{u}{\delta v} \quad (3.20)$$

Cette supposition est *a priori* en contradiction avec la distribution *réelle* des vitesses au sein du faisceau (voir l'équation 3.11), qui est différente d'une fonction gaussienne du fait de la présence du terme v^2 qui dissymétrise la distribution. Cependant, lorsque $\delta v \ll u$, alors $v^2 \simeq u^2$. L'approximation d'une fonction gaussienne est confirmée par le tableau 3.2, qui compare les paramètres des fonctions gaussiennes utilisées pour simuler plusieurs distributions de vitesses réelles. Cette comparaison montre que pour une même vitesse moyenne du faisceau, plus le speed ratio est élevé, c'est-à-dire plus la dispersion des vitesses est faible, et plus l'approximation d'une distribution gaussienne est correcte.

On suppose également que l'impulsion de gaz en sortie de la tuyère présente un profil temporel gaussien, centré sur $t = 0$ et de largeur τ_0 . Cette largeur représente la largeur temporelle initiale du faisceau, et n'est donc pas due à la dispersion des vitesses. Le profil temporel de l'impulsion de gaz à un instant t est égal à la convolution du profil temporel initial en sortie de tuyère par une fonction d'élargissement temporel, dépendante du temps. Cette fonction n'a pas de signification physique directe et s'obtient en représentant le profil de distribution des vitesses, dans l'espace des temps, à une distance D de la tuyère. Ce passage entraîne la dissy-

Equation 3.11		Equation 3.19		Equation 3.20
u (réel)	S (réel)	u (gaussienne)	dv (gaussienne)	S (gaussienne)
1000	5	1038,86	196,31	5,29
1000	10	1009,93	99,51	10,15
1000	30	1001,11	33,31	30,05
1000	50	1000,40	20,00	50,03

Tableau 3.2 – Vitesses et speed ratios obtenus par des fonctions gaussiennes simulant des distributions de vitesses calculées à partir de l'équation 3.11.

métrisation de la fonction d'élargissement. Néanmoins, si le speed ratio est suffisamment grand, cette dissymétrisation est faible et la fonction d'élargissement peut aussi être considérée comme une fonction gaussienne, centrée sur $t = D/u$. A une distance D de la tuyère, la largeur $\tau_v(t)$ de cette fonction d'élargissement temporelle vaut :

$$\tau_v(t) = dt = d\left(\frac{D}{v}\right) = Dd\left(\frac{1}{v}\right) = D \times \frac{\delta v}{v^2} = \left(\frac{D}{v}\right) \times \frac{\delta v}{v}$$

$$\tau_v(t) = t \frac{\delta v}{v} \quad (3.21)$$

Ces approximations par des fonctions gaussiennes permettent de simplifier les calculs. En effet, le produit de convolution du profil temporel initial gaussien (centré sur $t = 0$ et de largeur τ_0) par la fonction d'élargissement temporel gaussienne ($t, \tau_v(t)$) est une gaussienne centrée sur t et de largeur $\tau(t)$ telle que :

$$\tau(t)^2 = \tau_0^2 + \tau_v(t)^2 = \tau_0^2 + t^2 \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 \quad (3.22)$$

Pour déterminer $\delta v/v$, on mesure le profil temporel de l'impulsion de gaz à deux endroits différents : au point de croisement et au niveau de la FIG, 393 mm plus bas. Ces deux profils temporels sont simulés par des fonctions gaussiennes :

1. Au point de croisement, $t = t_1$ et $D = d_{VP}$ ($d_{VP} = d_1$ ou d_2 , voir figure 3.13) :

$$\tau(t_1)^2 = \tau_{VP}^2 = \tau_0^2 + t_1^2 \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 \quad (3.23)$$

2. Au niveau de la FIG, $t = t_2$ et $D = d_{VP} + L$ (avec $L = 393$ mm) :

$$\tau(t_2)^2 = \tau_F^2 = \tau_0^2 + t_2^2 \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 \quad (3.24)$$

A partir des équations 3.23 et 3.24, on obtient :

$$\tau_F^2 - \tau_{VP}^2 = \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 (t_2^2 - t_1^2) = \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 (t_2 - t_1)(t_2 + t_1)$$

Or, $t_2 - t_1$ correspond au temps de vol t_F mesuré grâce à la FIG, et donc $t_2 + t_1 = 2t_1 + t_F$.
Donc :

$$\tau_F^2 - \tau_{VP}^2 = \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 t_F(t_F + 2t_1) = \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 (t_F^2 + 2t_1 t_F)$$

Le temps t_1 n'est pas mesuré directement. Cependant il peut être obtenu grâce à :

$$t_1 = \frac{d_{VP}}{v} \quad (3.25)$$

Finalement, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\delta v}{v} = \sqrt{\frac{\tau_F^2 - \tau_{VP}^2}{t_F^2 + 2\frac{d_{VP}}{v}t_F}} \quad (3.26)$$

et le speed ratio est obtenu grâce à l'équation 3.20.

Remarque 1 : Une fois que $\delta v/v$ est connu, on peut déterminer la largeur temporelle en sortie de faisceau grâce à l'équation 3.23 :

$$\tau_0 = \sqrt{\tau_{VP}^2 - t_1^2 \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2} \quad (3.27)$$

Remarque 2 : On peut ensuite déterminer le profil temporel à tout temps, à partir de l'équation 3.22 :

$$\tau(t) = \sqrt{\tau_0^2 + t^2 \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2} \quad (3.28)$$

3.4.3 Divergence angulaire des faisceaux

La divergence angulaire α des faisceaux est mesurée en effectuant une coupe transversale du faisceau au niveau de la FIG. Dans le cas d'un faisceau produit par VP1, l'angle de consigne est bien évidemment $\gamma = 0$. La FIG est déplacée perpendiculairement à l'axe de propagation du faisceau, et à chaque pas de déplacement, le signal de la FIG est mesuré :

1. soit en mesurant l'intensité au pic du signal sur l'oscilloscope ;
2. soit en enregistrant un profil temporel avec la FIG et en intégrant l'aire de la courbe obtenue. Les deux méthodes donnent des résultats similaires.

On obtient donc une courbe représentant le signal de la FIG en fonction de son déplacement dx . Un exemple est tracé en figure 3.15. La courbe est simulée par une fonction gaussienne, puis

l'angle de divergence α est obtenu grâce à la relation suivante :

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{\delta}{L + d_{VP}} \right) \quad (3.29)$$

où δ désigne la largeur HWE du profil transversal (voir l'équation 3.14). Les deux faisceaux sont « alignés » quand $\gamma = 0$ si le maximum du signal est obtenu pour le même déplacement de la FIG, que ce soit avec VP1 ou VP2.

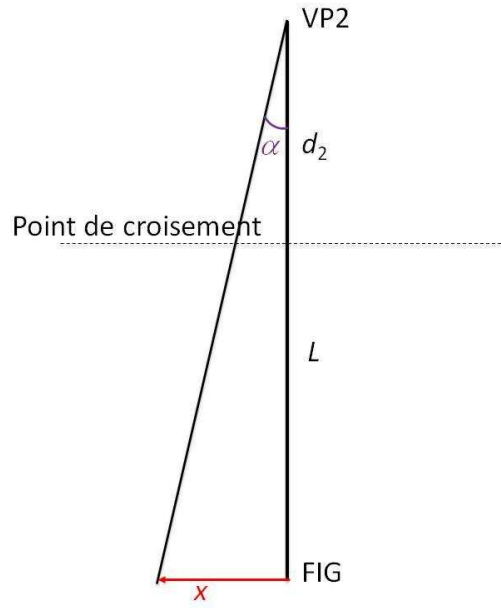


Figure 3.13 – Schéma explicatif de la méthode utilisée pour déterminer la divergence angulaire du faisceau de VP2, par coupe transversale de celui-ci, au niveau de la FIG.

Dans le cas de la vanne VP1, l'angle de divergence peut être déterminé d'une autre façon. La FIG est cette fois-ci fixée à la position optimale déterminée pour VP2. On fait tourner VP1 autour du point de croisement et à chaque angle, le signal de la FIG est intégré sur la porte du boxcar. La courbe obtenue est donc le signal de la FIG en fonction de l'angle de rotation γ de VP1. Pour obtenir la courbe en fonction de l'angle de divergence, il est nécessaire d'appliquer la transformation suivante (voir figure 3.14) :

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{L \sin(\gamma)}{d_{VP1} + L \cos(\gamma)} \right) \quad (3.30)$$

S'il existe un décalage Δ entre la position réelle de la FIG et la position optimale déterminée pour VP2, alors l'expression devient :

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{L \sin(\gamma) + \Delta \cos(\gamma)}{d_{VP1} + L \cos(\gamma) - \Delta \sin(\gamma)} \right) \quad (3.31)$$

La courbe obtenue est ensuite simulée par une gaussienne pour connaître l'angle de divergence du faisceau. Un exemple est montré en figure 3.15.

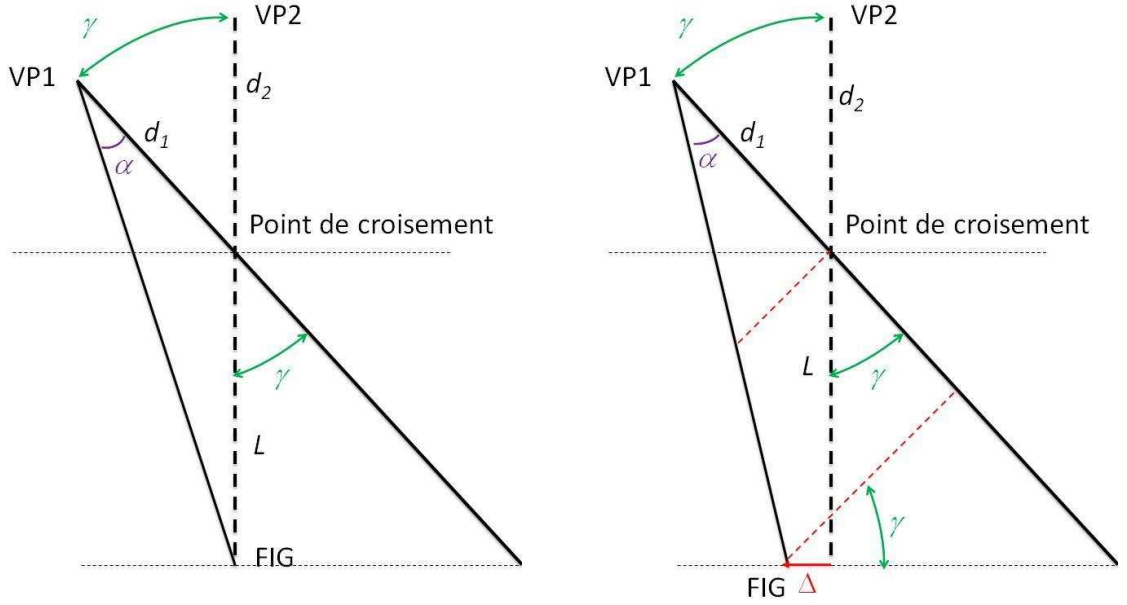


Figure 3.14 – Schéma explicatif de la méthode utilisée pour déterminer la divergence angulaire α du faisceau de VP1, par rotation de celui-ci autour du point de croisement, selon qu'il y ait un décalage de la FIG (à droite), ou non (à gauche).

3.4.4 Dispersion angulaire et angle moyen de collision

Dans une expérience de faisceaux moléculaires croisés idéale, toutes les molécules à l'intérieur de chaque faisceau auraient le même vecteur vitesse \mathbf{v} . L'angle de collision serait alors unique, et l'énergie de collision serait alors parfaitement définie. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les espèces à l'intérieur de chaque faisceau possèdent une certaine distribution en vitesse, et les faisceaux sont divergents. Ainsi, plusieurs angles de collision vont intervenir, et les espèces, pour un même angle de croisement de consigne γ , vont entrer en collision avec une certaine distribution des énergies de collision. C'est cette dispersion des énergies de collision qui

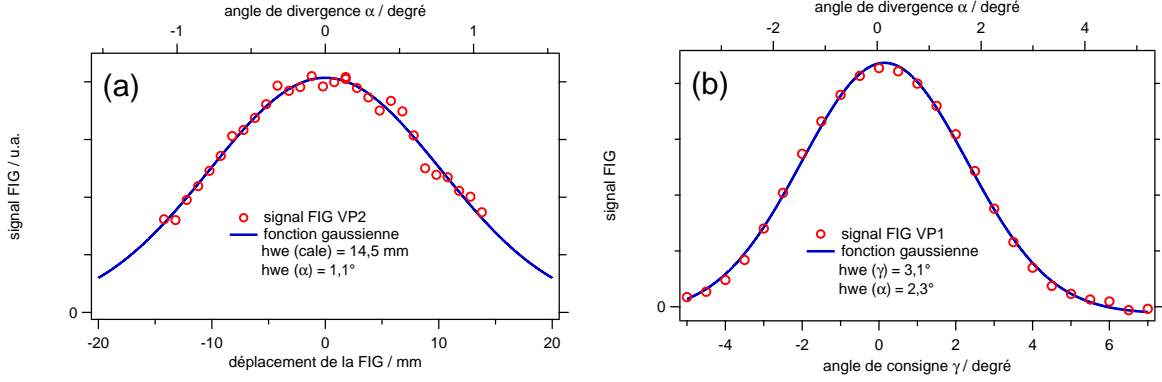


Figure 3.15 – Profils de divergences angulaire d'un faisceau produit par VP2 et mesuré par coupe transversale (a) et d'un faisceau produit par VP1 et mesuré par rotation de la vanne (b).

définit la « résolution » expérimentale.

Dans le cas des collisions inélastiques entre une molécule diatomique (CO ou O_2) d'un faisceau produit par VP2 entrant en collision avec H_2 , dont la masse est beaucoup plus faible, la molécule sera peu déviée. Par exemple, dans le cas des collisions inélastiques entre O_2 et H_2 , si l'on considère $v_{\text{H}_2} = v_{\text{O}_2} = 950 \text{ m/s}$ et $\Delta E_i = 3,96 \text{ cm}^{-1}$ est le seuil de la transition rotationnelle, les équations 2.23 et 2.25 montre que $w'(\text{O}_2) \leq 30 \text{ m/s}$ pour des énergies de collisions $E_T \leq 25 \text{ cm}^{-1}$. Pour ces énergies, la déviation de la molécule par rapport au centre de masse est comprise entre -2 et $+2^\circ$, et la déviation par rapport à \mathbf{v}_{O_2} est comprise entre 0 et $+4^\circ$. Les molécules de O_2 étant très peu déviées après leur collision avec H_2 , on peut considérer que la zone de l'espace où les collisions peuvent produire des molécules rotationnellement excitées pouvant être détectées, a la forme d'un cylindre dont le rayon est le rayon du volume de détection r , c'est-à-dire le rayon du faisceau laser au point de croisement. Ce cylindre est orienté d'un angle γ_{cm} qui correspond à l'angle du centre de masse par rapport à l'axe de propagation du faisceau de VP2. De plus, il est limité dans sa partie inférieure par le rayon du laser. Aucune collision se produisant sous le volume de détection n'a de chance de produire une molécule excitée pouvant participer au signal. On limite la partie supérieure de ce cylindre en considérant que le produit des densités des deux faisceaux en un point M doit être supérieur à e^{-1} du maximum. A partir des expressions des densités dans les faisceaux (voir l'équation 3.14), on écrit :

$$P_{tot} = P_1(M) \times P_2(M) \times P_{12}(t) \quad (3.32)$$

avec :

$$\begin{aligned} P_1(M) &= \exp\left(-\frac{\rho_1^2}{\delta_1^2}\right) \\ P_2(M) &= \exp\left(-\frac{\rho_2^2}{\delta_2^2}\right) \end{aligned} \quad (3.33)$$

où δ_1 et δ_2 désignent les HWE des faisceaux 1 (VP1) et 2 (VP2). ρ_1 et ρ_2 sont les distances du point M à l'axe de propagation des faisceaux. $P_1(M)$ et $P_2(M)$ correspondent au décalage spatial entre le maximum de chaque faisceau et la densité au point M . De plus :

$$P_{12} = \exp \left(- \left(\frac{\Delta t}{\tau_1} \right)^2 \right) \quad (3.34)$$

où Δt désigne le décalage temporel entre les deux faisceaux. D'après la figure 3.16, $\rho_1 = MH_1 = OM \cos(\beta - \gamma) = OM \sin \beta'$ (car $\beta' = \pi/2 + (\beta - \gamma)$) et $MH_2 = OM \cos \beta$. Le décalage temporel entre les deux faisceaux est :

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{OH_1}{v_1} - \frac{OH_2}{v_2} \quad (3.35)$$

avec :

$$\begin{aligned} OH_1 &= -OM \sin(\beta - \gamma) = OM \cos \beta' \\ OH_2 &= -OM \sin \beta \end{aligned} \quad (3.36)$$

donc :

$$\Delta t = OM \left(\frac{\cos \beta'}{v_1} - \frac{-\sin \beta}{v_2} \right) \quad (3.37)$$

et :

$$\frac{\Delta t}{\tau_1} = \frac{OM}{v_1 \tau_1} \left(\cos \beta' + \frac{v_1}{v_2} \sin \beta \right) \quad (3.38)$$

Finalement :

$$P_{12} = \exp \left(- \left(\frac{OM}{v_1 \tau_1} \left(\cos \beta' + \frac{v_1}{v_2} \sin \beta \right) \right)^2 \right) \quad (3.39)$$

Les angles α_1 et α_2 sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \tan^{-1} \left(\frac{H_2 M}{d_2 + OH_2} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{OM \cos \beta}{d_2 - OM \sin \beta} \right) \\ \alpha_1 &= \tan^{-1} \left(\frac{H_1 M}{d_1 + OH_1} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{OM \sin \beta'}{d_1 - OM \cos \beta'} \right) \end{aligned} \quad (3.40)$$

La condition $P_1 \times P_2 \times P_{12} \geq e^{-1}$ signifie $\ln P_1 + \ln P_2 + \ln P_{12} \geq -1$ et donc :

$$OM^2 \left(\left(\frac{\sin \beta'}{\delta_1} \right)^2 + \left(\frac{\cos \beta}{\delta_2} \right)^2 + \left(\frac{\cos \beta' + (v_1/v_2) \sin \beta}{v_1 \tau_1} \right)^2 \right) \leq 1 \quad (3.41)$$

soit :

$$OM \leq \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{\sin \beta'}{\delta_1} \right)^2 + \left(\frac{\cos \beta}{\delta_2} \right)^2 + \left(\frac{\cos \beta' + (v_1/v_2) \sin \beta}{v_1 \tau_1} \right)^2}} \quad (3.42)$$

La contrainte que la molécule soit dans un cylindre de rayon r orienté d'un angle γ_{cm} implique

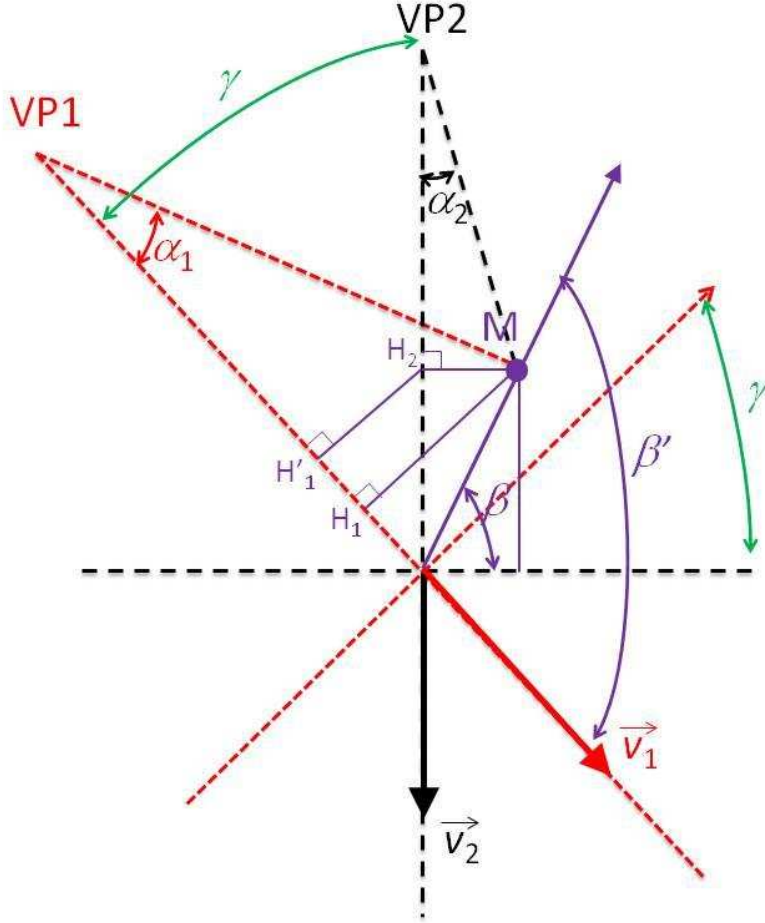


Figure 3.16 – Représentation schématique de la dispersion angulaire.

une contrainte supplémentaire :

$$OM \leq \frac{r}{\cos(\beta - \gamma_{cm})} \quad (3.43)$$

La dispersion angulaire est obtenue en effectuant la moyenne des deux valeurs extrêmes de la différence entre α_1 et α_2 :

$$\delta\gamma = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_{max} - (\alpha_1 - \alpha_2)_{min}}{2} \quad (3.44)$$

Les angles α_1 et α_2 sont ensuite intégrés sur tous les angles β . On obtient $\overline{\alpha_1}$ et $\overline{\alpha_2}$.

L'écart entre l'angle de consigne γ et l'angle moyen *réel* de collision, est déterminé grâce à :

$$\Delta\gamma = \overline{\alpha_1} - \overline{\alpha_2} \quad (3.45)$$

Cet écart angulaire provient de la dissymétrie des molécules pouvant participer au signal, par rapport au volume sondé. Pour le calcul de l'énergie de collision, il va donc falloir prendre en compte cet écart angulaire, pour déterminer l'angle moyen réel de collision.

3.4.5 La dispersion des énergies de collision

Une fois que l'on connaît la dispersion des vitesses de chaque faisceau, ainsi que la divergence angulaire $\delta\gamma$, on peut à présent déterminer la dispersion des énergies de collision. Comme nous l'avons vu précédemment, on suppose que la distribution des vitesses et la distribution angulaire suivent une loi normale. Les vitesses et l'angle de collision peuvent donc s'exprimer ainsi :

$$\begin{aligned} v_1 &= u_1 + y_1\delta v_1 \\ v_2 &= u_2 + y_2\delta v_2 \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\gamma = \overline{\gamma} + y_\gamma\delta\gamma \quad (3.47)$$

où u_1 et u_2 désignent respectivement la vitesse moyenne du faisceau de VP1 et celle de VP2, et $\overline{\gamma}$ désigne l'angle moyen de collision. Les δ_i désignent les HWE des distributions et les y_i sont les variables aléatoires centrées réduites telles que $\overline{y_i} = 0$ et $\sigma(y_i) = 1$. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} v_1^2 &= u_1^2 + y_1^2\delta v_1^2 + 2u_1y_1\delta v_1 \\ v_2^2 &= u_2^2 + y_2^2\delta v_2^2 + 2u_2y_2\delta v_2 \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$v_1v_2 \cos \gamma = v_1v_2 \cos(\overline{\gamma} + y_\gamma\delta\gamma) \quad (3.49)$$

$\cos(\overline{\gamma} + y_\gamma\delta\gamma) = \cos\overline{\gamma}\cos(y_\gamma\delta\gamma) - \sin\overline{\gamma}\sin(y_\gamma\delta\gamma)$. Si les faisceaux ont une faible divergence angulaire, alors la dispersion angulaire est petite. On peut donc écrire $\sin(y_\gamma\delta\gamma) \simeq y_\gamma\delta\gamma$ et $\cos(y_\gamma\delta\gamma) \simeq 1$, et donc :

$$\cos \gamma = \cos \overline{\gamma} - y_\gamma\delta\gamma \sin \overline{\gamma} \quad (3.50)$$

En injectant les équations 3.46 et 3.50 dans l'équation 3.49, on obtient :

$$v_1v_2 \cos \gamma = (u_1u_2 + u_1y_2\delta v_2 + u_2y_1\delta v_1 + y_1\delta v_1y_2\delta v_2)(\cos \overline{\gamma} - y_\gamma\delta\gamma \sin \overline{\gamma}) \quad (3.51)$$

Si on considère que les dispersions des vitesses et la dispersion angulaire sont faibles, ce que l'on suppose ici, alors les termes quadratiques $y_i\delta_i y_j\delta_j$ peuvent être négligés, et on obtient :

$$v_1v_2 \cos \gamma = u_1u_2 \cos \overline{\gamma} + u_1y_2\delta v_2 \cos \overline{\gamma} + u_2y_1\delta v_1 \cos \overline{\gamma} - u_1u_2y_\gamma\delta\gamma \sin \overline{\gamma} \quad (3.52)$$

En injectant les expressions 3.48 et 3.52 dans l'équation de l'énergie cinétique (équation 2.18), on trouve :

$$E_T = \overline{E_T} + a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_\gamma \quad (3.53)$$

avec :

$$\overline{E_T} = \frac{1}{2} \mu (u_1^2 + u_2^2 - 2u_1 u_2 \cos \bar{\gamma}) \quad (3.54)$$

et :

$$\begin{aligned} a_1 &= \mu (u_1 - u_2 \cos \bar{\gamma}) \delta v_1 \\ a_2 &= \mu (u_2 - u_1 \cos \bar{\gamma}) \delta v_2 \\ a_3 &= \mu (u_1 u_2 \sin \bar{\gamma}) \delta \gamma \end{aligned} \quad (3.55)$$

E_T est donc une variable centrée sur une valeur moyenne $\overline{E_T}$ et de HWE $\delta E = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}$. La courbe $\delta E = f(E_T)$ constitue la fonction de dispersion des énergies de collision.

3.4.6 Optimisation des faisceaux

Comme nous venons de le voir, deux paramètres interviennent dans la dispersion des énergies de collision, sur lesquels nous pouvons intervenir, afin d'avoir la dispersion la plus faible possible, c'est-à-dire la plus grande « résolution » expérimentale possible. La dispersion angulaire est liée à la divergence des faisceaux. Celle-ci peut être améliorée en utilisant un skimmer plus petit. Cependant, le flux incident de molécules sera évidemment plus faible, et le signal mesuré également. Le profil temporel des faisceaux au point de croisement joue également un rôle important dans la dispersion des énergies de collisions. L'objectif est donc d'obtenir l'impulsion de gaz la plus étroite possible au niveau du point de croisement. Cette optimisation est principalement effectuée en cherchant à obtenir la durée d'ouverture de la tuyère qui donne le profil le plus fin possible au point de croisement.

L'optimisation des faisceaux se fait également au niveau du refroidissement rotationnel. Pour les études de collisions inélastiques, il est primordial d'obtenir des molécules dans l'état rotationnel fondamental le plus pur possible, ceci afin d'éviter que d'autres transitions ne viennent parasiter le signal mesuré. Cette optimisation est faite en optimisant la concentration du gaz étudié au sein du gaz porteur.

3.5 Du signal mesuré à la fonction d'excitation

3.5.1 Acquisition du signal

Le signal REMPI est enregistré en fonction de l'angle d'intersection de consigne γ . Nous choisissons un nombre de mesures par angle de telle sorte qu'un balayage angulaire dure moins de 10 minutes, afin de s'affranchir au maximum des dérives du signal au cours d'un balayage. Le signal électrique créé par les MCP est intégré grâce au *boxcar averager*.

3.5.2 Traitement du signal

Les données de chaque balayage angulaire sont enregistrées dans un fichier ICSi.txt. La figure 3.17 montre un exemple de données enregistrées par un seul fichier. Nous avons utilisé deux méthodes de traitement pour obtenir la fonction d'excitation expérimentale, suivant que la fréquence de tir de VP1 était de 5 ou 10 Hz. Dans les deux méthodes, chaque fichier est normalisé au signal moyen enregistré au cours de celui-ci. Cette normalisation va permettre de comparer les mesures de différents fichiers. Comme nous ne pouvons déterminer que des sections efficaces, la normalisation n'entraîne aucune perte d'information.

Chaque fichier i est composé d'un en-tête, dans lequel est indiqué le blanc du signal REMPI, et le cas échéant, le blanc du signal laser. Nous noterons ces mesures 0_{rempi} et 0_{uv} . Le fichier est ensuite composé de n colonnes. Chaque colonne correspond à un angle de collision γ et est constituée de m mesures du signal REMPI. L'angle initial est noté γ_i et l'angle final γ_f . Si le signal du laser a été enregistré, le fichier contient n colonnes supplémentaires composées de m mesures du signal laser, et à chaque mesure du signal laser correspond une mesure du signal REMPI. L'organigramme du principe de traitement est présenté dans les tableaux 3.3 et 3.4.

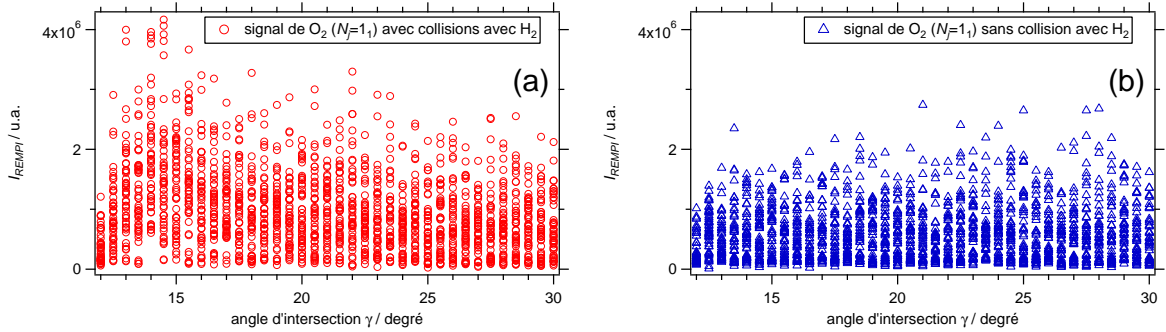


Figure 3.17 – Signal REMPI mesuré avec (a) et sans (b) collision, en fonction de l'angle d'intersection γ .

Le processus de suppression des valeurs aberrantes sur le signal consiste à retirer les mesures dont la valeur est à plus de $3\sigma_{i,\gamma}$ de la moyenne, où $\sigma_{i,\gamma}$ est l'écart-type des mesures d'un fichier i à un angle γ . La suppression des valeurs aberrantes à partir du signal laser est effectuée en retirant les mesures pour lesquelles $uv_{i,\gamma} < 0,8 \times \langle uv_{i,\gamma} \rangle$ où $\langle uv_{i,\gamma} \rangle$ est la valeur moyenne du signal laser pour un fichier i à un angle γ .

En résumé, si la fréquence de tir $f(\text{VP1}) = 5$ Hz, pour chaque fichier, le signal de référence moyenné à chaque angle est retranché à chaque mesure, et chaque mesure est normalisée au signal total mesuré sur tous les angles. L'enregistrement du signal laser permet de retirer les points aberrants (quand le laser ne laser pas correctement).

Si la fréquence de tir $f(\text{VP1}) = 5 \text{ Hz}$:
{
Boucle dans les fichiers i :
{
Boucle dans les angles γ :
{
Chaque mesure impaire est un signal de référence (sans collision).
Chaque mesure paire est un signal avec collisions.
Les $m/2$ mesures impaires forment un vecteur $\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}}$.
Les $m/2$ mesures paires forment un vecteur $\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}}$.
La mesure du blanc est retranchée à chaque mesure :
$\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} = \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} - 0_{\text{rempi}}$
$\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} = \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} - 0_{\text{rempi}}$
Si le signal laser est enregistré :
{
Les $m/2$ mesures impaires forment un vecteur $uv_{i,\gamma}^{\text{ref}}$
Les $m/2$ mesures paires forment un vecteur $uv_{i,\gamma}^{\text{sig}}$
La mesure du blanc est retranchée à chaque mesure :
$uv_{i,\gamma}^{\text{ref}} = uv_{i,\gamma}^{\text{ref}} - 0_{uv}$
$uv_{i,\gamma}^{\text{sig}} = uv_{i,\gamma}^{\text{sig}} - 0_{uv}$
Les valeurs aberrantes de $uv_{i,\gamma}^{\text{ref}}$ et $uv_{i,\gamma}^{\text{sig}}$ sont supprimées.
Les valeurs $\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}}$ et $\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}}$ correspondantes sont supprimées.
}
Les valeurs aberrantes de $\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}}$ et $\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}}$ sont supprimées.
On calcule le signal moyen obtenu pour l'angle γ :
$\text{moy}_\gamma = (\langle \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} \rangle_\gamma + \langle \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} \rangle_\gamma)/2$
On retranche la moyenne des mesures de référence pour l'angle γ :
$\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} = \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} - \langle \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} \rangle_\gamma$
$\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} = \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} - \langle \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} \rangle_\gamma$
}
Boucle dans les angles γ :
{
Chaque mesure est normalisée au signal moyen obtenu pour le fichier i :
$\text{moy}_i = \langle \text{moy}_\gamma \rangle_i$
$\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} = \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{ref}} / \text{moy}_i$
$\text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} = \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} / \text{moy}_i$
}
Finalement, on obtient le signal moyen pour un angle γ sur tous les fichiers i :
$I_\gamma = \langle \text{rempi}_{i,\gamma}^{\text{sig}} \rangle_{i,\gamma}$
Les barres d'erreur EB_γ sont des intervalles de confiance à 95 % :
$EB_\gamma = t_{95\%} \sqrt{\sigma_{\text{ref}}^2 / n_{\text{ref}} + \sigma_{\text{sig}}^2 / n_{\text{sig}}}$
$t_{95\%}$ représente le quantile de la loi de Student
σ_{ref} et σ_{sig} représentent les écarts-type des mesures de référence et de signal
n_{ref} et n_{sig} représentent le nombre de mesures total de référence et de signal
}

Tableau 3.3 – Organigramme du principe de traitement quand $f(\text{VP1}) = 5 \text{ Hz}$.



Tableau 3.4 – Organigramme du principe de traitement quand $f(\text{VP1}) = 10 \text{ Hz}$.

Si $f(\text{VP1}) = 10 \text{ Hz}$, alors chaque mesure est normalisée au signal laser moyen de l'angle γ (ceci est vrai uniquement dans le cas où l'intensité du signal REMPI dépend directement de l'intensité du laser), puis normalisée au signal total mesuré sur tous les angles.

Remarque : Au lieu d'effectuer un unique balayage angulaire avec un grand nombre de mesures pour chaque angle, nous effectuons un grand nombre de balayages avec un nombre réduit de mesures, de telle sorte que la durée de chaque balayage est inférieure à 10 minutes. Ce choix

est justifié pour deux raisons. Premièrement, s'il y a eu un problème lors de l'enregistrement d'un fichier (un arrêt brutal de l'expérience ou du laser), ce dernier peut être purement et simplement supprimé, avec une perte de temps réduite. Deuxième, et c'est la principale raison, cela nous permet de nous affranchir des dérives à long terme du signal. Elles peuvent être dues à l'intensité du laser qui peut diminuer en cours de journée. Même si le signal total d'un fichier est plus faible, en raison du laser par exemple, le processus de normalisation permet de le comparer avec d'autres fichiers. Enfin, ce processus de normalisation permet de comparer des fichiers ayant été enregistrés à des jours différents, afin de pouvoir effectuer un grand nombre d'acquisitions. Bien sûr, cela nécessite que les conditions expérimentales soient identiques.

La courbe obtenue $I_\gamma = f(\gamma)$ représente un signal REMPI moyen obtenu en fonction de l'angle d'intersection γ , mais il ne s'agit pas encore de sections efficaces intégrales. Nous allons au cours de la partie suivante déterminer comment obtenir ces sections efficaces.

3.5.3 Conversion densité-flux

La détection du produit est sensible à sa densité. A l'instant $t = 0$, les espèces détectées seront celles présentes dans le volume d'ionisation de l'impulsion laser. Les autres espèces ne pourront pas participer au signal mesuré. Cependant, les espèces détectées ne sont pas nécessairement celles qui ont été produites dans le volume d'ionisation à l'instant $t = 0$. Des espèces ayant été produites avant l'impulsion laser mais dont la vitesse leur permet d'être dans le volume d'ionisation à $t = 0$ seront aussi détectées. Ainsi, la section efficace de réaction ne peut pas être déterminée directement à partir du signal mesuré, et il faut intégrer le flux de production sur tout le temps et l'espace, pour déterminer quelles espèces ont participé au signal. La densité, et donc le signal, dépend donc du flux de production, et donc des sections efficaces différentielles. Pour déterminer les sections efficaces, liées au flux de production, à partir d'un signal dépendant de la densité du produit, il faut effectuer une *conversion densité-flux*.

Naulin *et al.* [8, 28] ont mis au point la méthode de conversion densité-flux appliquée à l'expérience de faisceaux moléculaires croisés pulsés. Dans cette étude, deux cas sont distingués. Dans le premier cas, l'axe du faisceau laser est dans le plan de croisement des deux faisceaux moléculaires, ce qui leur permet de déterminer des sections efficaces différentielles. Dans le second cas, l'axe du faisceau laser est perpendiculaire au plan de croisement des deux faisceaux moléculaires. C'est ce dernier cas qui nous intéresse. La méthode qu'ils ont développée est brièvement présentée dans cette partie.

Dans une expérience de faisceaux moléculaires, lorsque deux espèces de densités n_1 et n_2 réagissent, le flux de production total \dot{N} est déterminé à partir de l'équation 2.2, en notant que

$\dot{N} = r dV$, où r est la vitesse de réaction :

$$\dot{N} = n_1 n_2 dV \sigma_R v_r \quad (3.56)$$

où dV désigne un élément de volume d'interaction des deux faisceaux, et v_r est la vitesse relative des deux espèces. Dans le référentiel du centre de masse, le flux de production par rapport à un petit élément d'angle solide $d^2\omega$ et à un petit élément de vitesse du produit dw' est donc :

$$\frac{d^3 \dot{N}}{d^2\omega dw'} = n_1 n_2 dV v_r \frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} = n_1 n_2 dV v_r I(\theta, w') \quad (3.57)$$

où $I(\theta, w')$ désigne la section efficace différentielle. On suppose de plus que les variables θ et w' sont indépendantes, et donc que les fonctions de distribution angulaire $T(\theta)$ et de vitesse des produits $P(w')$ sont séparables :

$$I(\theta, w') = C \times P(w') \times T(\theta) \quad (3.58)$$

où C est un facteur de normalisation qui vaut $\sigma_R/2\pi$ et les fonctions de distribution sont normalisées à l'unité :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty P(w') dw' &= 1 \\ \int_0^\pi T(\theta) \sin\theta d\theta &= 1 \end{aligned} \quad (3.59)$$

Finalement, le flux de production total peut s'exprimer ainsi :

$$\frac{d^3 \dot{N}}{d^2\omega dw'} = n_1 n_2 dV v_r \frac{\sigma_R}{2\pi} P(w') T(\theta) \quad (3.60)$$

Le signal mesuré est directement proportionnel à la densité des produits dans la zone de détection. Cette densité est obtenue en intégrant le flux de production de $t = -\infty$ à $t = 0$, avec la contrainte qu'une espèce produite dans un élément de volume dV centré en un point $M(t)$ ait une vitesse v' telle qu'elle soit au point de croisement à l'instant $t = 0$, c'est-à-dire $\mathbf{v}'t = \mathbf{OM}$. De plus, si on considère que le volume ΔV sondé par le laser est suffisamment petit pour que la densité des deux faisceaux y soit constante, alors on peut simplifier les calculs car l'intégration sur dV est ΔV :

$$\frac{d^3 N}{d^2\omega dw'} = \int_{-\infty}^0 \left\{ \frac{d^3 \dot{N}}{d^2\omega dw'} \right\} dt = \frac{\sigma_R}{2\pi} \Delta V v_r P(w') T(\theta) \int_{-\infty}^0 \{n_1[M(t)] n_2[M(t)]\} dt \quad (3.61)$$

$P(w')$ et $T(\theta)$ ne dépendent pas du temps. $n_1[M(t)]$ et $n_2[M(t)]$ désignent les densités des deux espèces au point $M(t)$. A partir de l'expression de ces densités (voir l'équation 3.14), Naulin *et al.* [8] ont exprimé les variables spatiale et temporelle ρ_i et Δt_i en fonction des caractéristiques connues des faisceaux, c'est-à-dire la vitesse v_i , les largeurs temporelles et spatiales au point de

croisement τ_i et δ_i , et l'angle d'intersection γ . Ils obtiennent :

$$\begin{aligned} n_1[M(t)] &= n_1^0 \exp(-\alpha_1^2 t^2) \\ n_2[M(t)] &= n_2^0 \exp(-\alpha_2^2 t^2) \end{aligned} \quad (3.62)$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha_1^2 &= \frac{(V_{X_M} \cos \gamma - V_{Z_M} \sin \gamma)^2 + V_{Y_M}^2}{\delta_1^2} + \frac{(V_{X_M} \sin \gamma + V_{Z_M} \cos \gamma - v_1)^2}{\tau_1^2 v_1^2} \\ \alpha_2^2 &= \frac{V_{X_M}^2 + V_{Y_M}^2}{\delta_2^2} + \frac{(V_{Z_M} - v_2)^2}{\tau_2^2 v_2^2} \end{aligned} \quad (3.63)$$

L'intégrale de l'équation 3.61 devient alors l'intégrale d'une fonction gaussienne :

$$\int_{-\infty}^0 \{n_A[M(t)]n_B[M(t)]\}dt = n_1^0 n_2^0 \int_{-\infty}^0 \exp(-(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)t^2)dt = n_1^0 n_2^0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \quad (3.64)$$

Finalement, on peut réécrire l'équation 3.61 de la façon suivante :

$$\frac{d^3 N}{d^2 \omega dw'} = n_1^0 n_2^0 \Delta V \frac{\sigma_R}{2\pi} v_r P(w') T(\theta) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \quad (3.65)$$

On définit $\Delta t(w', \omega)$ comme le temps pendant lequel les deux faisceaux vont interagir et pour lequel le produit formé sera sondé avec un vecteur vitesse \mathbf{w}' :

$$\Delta t(w', \omega) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \quad (3.66)$$

Finalement, l'équation 3.61 peut s'écrire :

$$\frac{d^3 N}{d^2 \omega dw'} = n_1^0 n_2^0 \Delta V \sigma_R v_r P(w') T(\theta) \Delta t(w', \omega) \quad (3.67)$$

Nous devons à présent distinguer deux cas différents. Au cours des chapitres 4 et 5, nous allons étudier l'excitation rotationnelle de CO et de O₂ par H₂. D'après l'équation 2.25, la vitesse w' de la molécule excitée rotationnellement après collision, ne peut prendre qu'une seule valeur. La distribution $P(w')$ est donc une fonction de Dirac $\delta(w')$. Nous considérons également que la distribution angulaire $T(\theta)$ est uniforme quel que soit l'angle d'intersection. L'intensité du signal REMPI étant proportionnelle à la densité de la molécule sondée, elle vaut :

$$I_{REMPI} \propto \iint \frac{d^2 N}{d^2 \omega} = n_1^0 n_2^0 \Delta V \sigma_R v_r \iint T(\theta) \Delta t(\omega) d^2 \omega = n_1^0 n_2^0 \Delta V \sigma_R v_r \langle \Delta t \rangle \quad (3.68)$$

où :

$$\langle \Delta t \rangle = \iint T(\theta) \Delta t(\omega) d^2 \omega = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \iint \frac{1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} T(\theta) d^2 \omega \quad (3.69)$$

désigne le temps d'interaction moyen entre les deux faisceaux. Les densités maximales des deux

faisceaux n_1^0 et n_2^0 sont considérées comme constantes au cours de l'expérience, ainsi que le volume sondé ΔV . Nous pouvons donc déterminer les sections efficaces intégrales σ_R :

$$\sigma_R \propto \frac{I_{REMPI}}{v_r \langle \Delta t \rangle} \quad (3.70)$$

Comme l'indique cette dernière équation, nous ne pouvons que déterminer des sections efficaces *relatives*. Notamment, nous ne connaissons pas les densités n_1^0 et n_2^0 , ce qui ne nous permet pas d'écrire une égalité stricte. Chaque I_γ et chaque barre d'erreur déterminés dans la partie 3.5.2 est divisé par la vitesse relative et le temps moyen d'interaction pour obtenir la fonction d'excitation finale.

Remarque : Dans ce cas-ci, du fait de la faible énergie mise en jeu et de la masse importante de CO ou de O₂ par rapport à H₂, la molécule excitée rotationnellement sera peu déviée après collision, et sa vitesse dans le référentiel du centre de masse sera très peu modifiée. Ainsi, le temps d'interaction aura une grande importance. En raison notamment de la dispersion angulaire de la vanne VP1 (la vanne rotative), le volume d'interaction des deux faisceaux dépend fortement de l'angle d'intersection γ .

La courbe $\sigma_R = f(E_T)$ constitue la fonction d'excitation.

3.6 Comparaison avec les fonctions d'excitation théoriques

Les sections efficaces déterminées expérimentalement et présentées dans ce manuscrit sont comparées avec des sections efficaces théoriques, calculées par des méthodes quantiques. Puisque les sections efficaces expérimentales sont relatives et non absolues, la comparaison avec les sections efficaces théoriques ne peut se faire qu'en terme d'intensité relative, et de position de pics de résonance le cas échéant. Cependant, la comparaison n'est pas immédiate. En effet, la précision des calculs théoriques est bien meilleure que la « résolution expérimentale », c'est-à-dire la dispersion des énergies de collision. Une comparaison théorie/expérience adéquate est effectuée en convoluant la fonction d'excitation théorique avec la fonction de dispersion des énergies de collision. La fonction d'excitation théorique convoluée a ainsi la même « résolution » que la fonction d'excitation expérimentale. La comparaison en elle-même est effectuée en ajustant l'aire de la courbe expérimentale de telle sorte qu'elle soit égale à celle de la courbe théorique.

3.7 Mesures de spectres REMPI

L'enregistrement d'un spectre est effectuée en mesurant le signal REMPI de la molécule en fonction de la longueur d'onde λ du laser. Le lambda-mètre permet de connaître précisément la longueur d'onde initiale λ_i et la longueur d'onde finale λ_f . Cependant, le lambda-mètre n'est pas synchronisé avec le reste du système de mesure, et la longueur d'onde n'est donc pas

enregistrée pendant l'enregistrement du spectre. On ne peut donc pas attribuer une longueur d'onde λ à chacune des n mesures du spectre. Le pas moyen $\Delta\lambda$ est alors défini comme : $\Delta\lambda = (\lambda_f - \lambda_i) \times m/n$, n étant le nombre total de mesures. Les m mesures sont ensuite moyennées pour obtenir une courbe $I_{REMPI} = f(\lambda)$.

3.8 Détermination de la température rotationnelle des faisceaux

Si la rotation est thermalisée au cours de la détente, alors les niveaux rotationnels sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann. La population N_j d'un niveau rotationnel j s'exprime alors ainsi :

$$\frac{N_j}{N_0} = (2j + 1) \times \exp\left(\frac{-\Delta E_j}{k_B T_{rot}}\right) \quad (3.71)$$

où N_0 désigne la population dans l'état rotationnel fondamental, ΔE_j l'écart énergétique entre l'état rotationnel fondamental et l'état rotationnel j , et k_B la constante de Boltzmann. A partir de cette dernière équation, et si les populations N_0 et N_j sont connues, la température rotationnelle est obtenue grâce à l'équation suivante :

$$T_{rot} = \frac{-\Delta E_j}{k_B \times \ln\left(\frac{N_j}{N_0 \times (2j+1)}\right)} \quad (3.72)$$

3.9 Estimation de la température effective de la vanne

Pour des raisons d'encombrement, aucun écran thermique n'a pu être monté autour de la tuyère pulsée. Il en résulte des pertes thermiques par radiation. La température *effective* de la vanne (VP1 ou VP2) T_{eff} est donc plus élevée que la température de consigne T_{cons} . Pour estimer cette différence, la vitesse d'un faisceau d'He produit par la vanne VP1 a été mesurée à différentes températures. La figure 3.18 montre que la vitesse suit bien une loi $v \propto T^2$ entre 50 et 300 K. En revanche, les vitesses mesurées à 10 et 25 K s'écartent de cette loi. Nous pouvons en conclure que les pertes thermiques sont plus importantes à ces températures. Les équations 3.12 et 3.13 permettent d'estimer la température effective T_{eff} à partir des vitesses mesurées :

$$T_{eff} = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right) \cdot \left(\frac{m}{2k_B}\right) \cdot u^2 \quad (3.73)$$

La figure 3.18 montre que l'écart entre la température réelle de VP1 et la température de consigne est environ 25 K. A 10 K, où les pertes thermiques sont plus importantes, la température réelle est estimée à 48 K. Pour VP2, l'écart est de 15 K (voir figure 3.19).

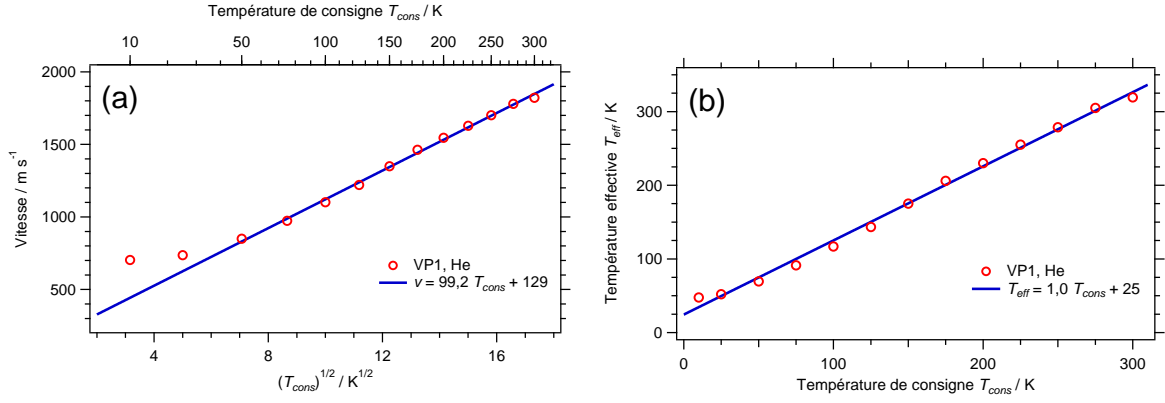


Figure 3.18 – (a) Vitesses d'un faisceau d'He produit par VP1 mesuré à différentes. (b) Températures effectives de VP1 en fonction de la température de consigne.

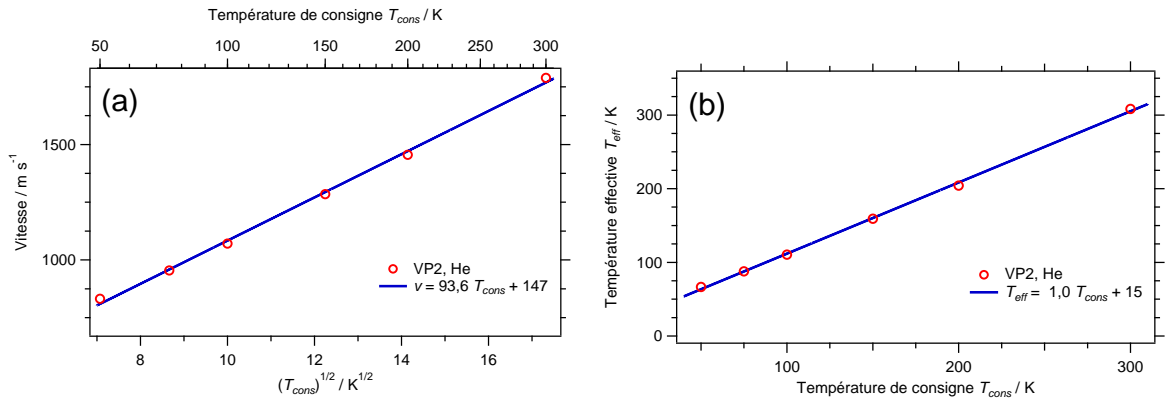


Figure 3.19 – (a) Vitesses d'un faisceau de He produit par VP2 mesuré à différentes. (b) Températures effectives de VP2 en fonction de la température de consigne.

Bibliographie

- [1] Kantrowitz, A. et Grey, J. A high intensity source for the molecular beam. Part I. Theoretical. *Review of Scientific Instruments*, **22**, 328 (1951).
- [2] Kistiakowsky, G. et Slichter, W. P. A high intensity source for the molecular beam. Part II. Experimental. *Review of Scientific Instruments*, **22**, 333 (1951).
- [3] Becker, E. et Bier, K. Die Erzeugung eines intensiven, teilweise monochromatisierten Wasserstoff-Molekularstrahles mit einer Laval-Düse. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **9**, 975 (1954).
- [4] Sanna, G. et Tomassetti, G. *Introduction to Molecular Beams Gas Dynamics*. Imperial College Press (2005).
- [5] Rowe, B., Dupeyrat, G., Marquette, J., et Gaucherel, P. Study of the reactions $\text{N}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$ and $\text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2$ from 20 to 160 K by the CRESU technique. *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 4915 (1984).
- [6] Daranlot, J., Jorfi, M., Xie, C., Bergeat, A., Costes, M., Caubet, P., Xie, D., Guo, H., Honvault, P., et Hickson, K. M. Revealing atom-radical reactivity at low temperature through the $\text{N} + \text{OH}$ reaction. *Science*, **334**, 1538 (2011).
- [7] van de Meerakker, S. Y. T., Bethlem, H. L., et Meijer, G. Taming molecular beams. *Nature Physics*, **4**, 595 (2008).
- [8] Naulin, C., Daugey, N., Hickson, K. M., et Costes, M. Dynamics of the reactions of $\text{C}(^3\text{P}_J)$ atoms with ethylene, allene, and methylacetylene at low energy revealed by Doppler- Fizeau spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 14447 (2009).
- [9] Taylor, E. H. et Datz, S. Study of chemical reaction mechanisms with molecular beams. The reaction of K with HBr. *The Journal of Chemical Physics*, **23**, 1711 (1955).
- [10] Birely, J. H. et Herschbach, D. R. Reactive scattering in molecular beams : velocity analysis of KBr Formed in the $\text{K} + \text{Br}_2$ reaction. *The Journal of Chemical Physics*, **44**, 1690 (1966).
- [11] Polanyi, J. et Tardy, D. Energy distribution in the exothermic reaction $\text{F} + \text{H}_2$ and the endothermic reaction $\text{HF} + \text{H}$. *The Journal of Chemical Physics*, **51**, 5717 (1969).
- [12] Casavecchia, P. Chemical reaction dynamics with molecular beams. *Reports on Progress in Physics*, **63**, 355 (2000).
- [13] Lee, Y., McDonald, J., LeBreton, P., et Herschbach, D. Molecular beam reactive scattering apparatus with electron bombardment detector. *Review of Scientific Instruments*, **40**, 1402 (1969).

- [14] Qiu, M., Ren, Z., Che, L., Dai, D., Harich, S. A., Wang, X., Yang, X., Xu, C., Xie, D., Gustafsson, M., Skodje, R. T., Sun, Z., et Zhang, D. H. Observation of Feshbach resonances in the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction. *Science*, **311**, 1440 (2006).
- [15] Herschbach, D. R. Molecular dynamics of elementary chemical reactions (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **26**, 1221 (1987).
- [16] Lee, Y. T. Molecular beam studies of elementary chemical processes (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **26**, 939 (1987).
- [17] Polanyi, J. C. Some concepts in reaction dynamics (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **26**, 952 (1987).
- [18] Bethlem, H. L., Berden, G., et Meijer, G. Decelerating neutral dipolar molecules. *Physical Review Letters*, **83**, 1558 (1999).
- [19] Onvlee, J., Vogels, S. N., von Zastrow, A., Parker, D. H., et van de Meerakker, S. Y. T. Molecular collisions coming into focus. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 15768 (2014).
- [20] von Zastrow, A., Onvlee, J., Vogels, S., Groenenboom, G., van der Avoird, A., et van de Meerakker, S. Y. T. State-resolved diffraction oscillations imaged for inelastic collisions of NO radicals with He, Ne and Ar. *Nature Chemistry*, **6**, 216 (2014).
- [21] Phaneuf, R., Havener, C., Dunn, G., et Müller, A. Merged-beams experiments in atomic and molecular physics. *Reports on Progress in Physics*, **62**, 1143 (1999).
- [22] Henson, A., Gersten, S., Shagam, Y., Narevicius, J., et Narevicius, E. Observation of resonances in Penning ionization reactions at sub-Kelvin temperatures in merged beams. *Science*, **338**, 234 (2012).
- [23] Lavert-Ofir, E., Shagam, Y., Henson, A. B., Gersten, S., Kłos, J., Żuchowski, P. S., Narevicius, J., et Narevicius, E. Observation of the isotope effect in sub-kelvin reactions. *Nature Chemistry*, **6**, 332 (2014).
- [24] Jankunas, J., Bertsche, B., et Osterwalder, A. Study of the $Ne(^3P_2) + CH_3F$ Electron Transfer Reaction Below 1 Kelvin. *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**, 3875 (2014).
- [25] Pentlehner, D., Riechers, R., Dick, B., Slenczka, A., Even, U., Lavie, N., Brown, R., et Luria, K. Rapidly pulsed helium droplet source. *Review of Scientific Instruments*, **80**, 043302 (2009).
- [26] Luria, K., Christen, W., et Even, U. Generation and propagation of intense supersonic beams. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 7362 (2011).

- [27] Wiley, W. C. et McLaren, I. H. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, **26**, 1150 (1955).
- [28] Naulin, C., Costes, M., Benseddik, A., et Dorthé, G. Kinematic effects on laser-induced fluorescence measurements performed in reactive crossed beam experiments. *Laser Chemistry*, **8**, 283 (1988).

Chapitre 4

Excitation rotationnelle de CO

Sommaire

4.1	Introduction	61
4.1.1	La molécule CO	61
4.1.2	Contexte astrophysique	61
4.1.3	Contexte physico-chimique	63
4.2	Protocole expérimental	67
4.2.1	Détection des espèces.	67
4.2.2	Détermination de la température rotationnelle de CO	67
4.3	Collisions avec le <i>para</i>-H₂	68
4.3.1	Transition $j = 0 \rightarrow 1$	68
4.3.2	Transition $j = 0 \rightarrow 2$	77
4.4	Collisions avec le <i>normal</i>-H₂	77
4.5	Collisions avec l'<i>ortho</i>-D₂	82
4.6	Collisions avec le <i>normal</i>-D₂	86
4.7	Conclusion	89
	Bibliographie	93

4.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons étudier l'excitation rotationnelle de CO lors des collisions avec H_2 , et plus particulièrement les transitions $j = 0 \rightarrow 1$ et $j = 0 \rightarrow 2$ dont les seuils sont respectivement à 3,85 et à 11,54 cm^{-1} . Les résultats expérimentaux pour les collisions avec le *para*- H_2 et le *normal*- H_2 seront comparés avec des sections efficaces théoriques calculées à partir de deux surfaces d'énergie potentielle (PES) présentant des niveaux de théorie différents. Enfin, nous étudierons les collisions avec l'*ortho*- D_2 et le *normal*- D_2 .

4.1.1 La molécule CO

Dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$, les constantes de rotation de CO valent [1] :

$$B_0(\text{CO}) = 1,922529 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0(\text{CO}) = 6,12147 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

et l'énergie d'un niveau rotationnel j s'exprime ainsi :

$$F(j) = B_0 j(j+1) - D_0 j^2(j+1)^2 \quad (4.1)$$

4.1.2 Contexte astrophysique

Les collisions entre H_2 et CO occupent un rôle important dans le milieu interstellaire, où elles sont respectivement les première et seconde molécules les plus abondantes [2], et CO est la plus observée [3]. Sa première observation est reportée par Wilson *et al.* [4] en 1970, grâce à la transition en émission $j = 1 \rightarrow 0$ à 115267,2 Mhz, provenant de la nébuleuse d'Orion et mesurée au « National Radio Astronomy Observatory » (Observatoire National de Radioastronomie) (voir figure 4.1). Depuis, CO a été observée dans de nombreux environnements astrophysiques, comme les nuages denses [5], les environnements circumstellaires [6], les protoétoiles [7] et les nuages diffus [8].

Dans les nuages moléculaires denses, la densité est supérieure à la densité critique pour CO (environ 1000 cm^{-3}), et son excitation rotationnelle est dominée par les collisions avec H_2 . La transition $j = 1 \rightarrow 0$ est thermalisée : l'approximation de l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) est applicable et les populations dans les niveaux rotationnels $j = 0$ et $j = 1$ sont uniquement déterminées par une distribution de Boltzmann [9]. Cette transition est donc utilisée pour déterminer la température du milieu observé [10]. Pour ces raisons, CO est également utilisé comme principal « traceur » de la molécule H_2 : le gaz environnant, majoritairement constitué de H_2 , va exciter CO vers l'état $j = 1$ et la transition $j = 1 \rightarrow 0$ peut ainsi être observée. En 1978, Dickman [11] a déterminé l'abondance relative de CO par rapport à H_2 dans les nuages denses : $X(\text{CO}) \simeq 10^{-4}$. Plusieurs études ont montré que cette abondance était approximativement constante [12–16]. L'observation de CO en émission permet ainsi d'estimer directement

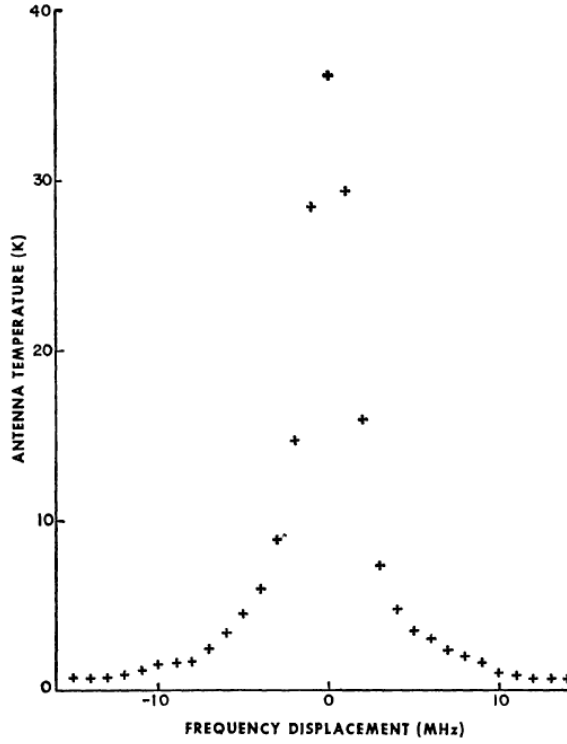


Figure 4.1 – Spectre d’émission de CO obtenu par Wilson *et al.* [4]. L’origine des fréquences correspond à 115267,2 MHz.

la densité de H_2 .

En revanche, pour les milieux dont la densité est inférieure à la densité critique, comme les nuages diffus, les collisions avec H_2 ne dominent plus l’excitation rotationnelle de CO. D’autres phénomènes interviennent, comme les processus radiatifs d’absorption de photons [8] ainsi que les collisions avec l’hydrogène atomique [17, 18] ou l’hélium.

La détermination de l’abondance de CO nécessite donc la connaissance précise des constantes de vitesse d’excitation rotationnelle de CO, par H_2 notamment [19]. Notre étude expérimentale va constituer un test pour les surfaces d’énergie potentielle utilisées pour le calcul de ces constantes de vitesse.

Par ailleurs, les recherches effectuées pour observer le complexe $\text{CO}-\text{H}_2$ dans le milieu interstellaire, se sont révélées infructueuses [20].

4.1.3 Contexte physico-chimique

Les premières études

Du fait de leur importance pour le milieu interstellaire (voir section 4.1.2), de nombreuses études ont été publiées concernant les interactions entre CO et H₂. Dans les années 1970, Compaan *et al.* [21], Nerf Jr et Sonnenberg [22] et Bouanich et Brodbeck [23] étudient l'élargissement des raies rotationnelles de CO dû aux collisions avec H₂. Les expériences en chambre de collision de Butz *et al.* [24] mettent en évidence des « oscillations de gloire » dans le tracé des sections efficaces totales (inélastiques et élastiques) en fonction de l'énergie de collision entre D₂ et CO. Ceci permet aux auteurs de déterminer un potentiel empirique sphérique de type Lennard-Jones, dont les paramètres sont ajustés afin que les calculs de dynamique effectués à partir de ce potentiel reproduisent au mieux les résultats expérimentaux. Kuppermann *et al.* [25] étudient les collisions élastiques entre H₂ et CO avec un appareil de faisceaux moléculaires croisés, à une énergie de 0,06 eV ($\simeq 484 \text{ cm}^{-1}$). Afin de reproduire les oscillations de diffraction observées dans le tracé des sections efficaces différentielles, les auteurs ont également fait l'hypothèse d'un potentiel de type Lennard-Jones. En 1976, Green et Thaddeus [26] ont développé une surface d'énergie potentielle (PES) semi-empirique : ils ont déterminé une surface *ab initio* pour le système CO–He, avec la méthode du « modèle du gaz d'électrons » [27], puis ont appliqué un facteur d'échelle $f = 1,36$ afin d'ajuster la profondeur du puits de potentiel à la valeur obtenue par Kuppermann *et al.* [25].

Les premières surfaces d'énergie potentielle

La première surface d'énergie potentielle *ab initio* pour le système CO–H₂ a été déterminée par Kochanski *et al.* [28, 29] avec la méthode Self Consistent Field (SCF). Il s'agit d'une surface d'énergie potentielle à trois dimensions (θ , θ' et R , voir figure 4.2), en supposant une approche coplanaire des deux molécules. À partir de cette surface, Flower et Launay [30] ont calculé les constantes de vitesse d'excitation rotationnelle de CO par collision avec H₂, entre 10 et 250 K. Billing et Poulsen [31] ont calculé les sections efficaces différentielles d'excitation rotationnelle de CO par collision avec D₂ à 87,2 meV ($\simeq 703 \text{ cm}^{-1}$), afin de les comparer aux résultats obtenus expérimentalement par Andres *et al.* [32] grâce à leur expérience de faisceaux croisés. La surface publiée par Poulsen [33] est basée sur les calculs SCF de Kochanski *et al.* mais en intégrant des fonctions empiriques pour décrire les interactions à longue portée telle l'énergie de dispersion. La prise en compte de ces dispersions permettait de mieux reproduire la profondeur du puits obtenue expérimentalement par Kuppermann *et al.* [25] et Butz *et al.* [24]. Picard-Bersellini *et al.* [34] ont mesuré l'élargissement des raies rotationnelles de CO par collisions avec H₂ et ont comparé leurs résultats avec des calculs effectués sur la PES de Kochanski *et al.* Grâce à une expérience de double-résonance, Brechignac *et al.* [35] ont mesuré les sections efficaces de relaxation rotationnelle de CO par collision avec H₂, et ont calculé les fonctions d'excitation

rotationnelle à partir de la PES de Kochanski *et al.* Cette étude est la première à mettre en évidence des phénomènes de résonance dans les sections efficaces théoriques aux très basses énergies de collision. van Hemert [36] a publié en 1983 une surface basée sur le modèle du gaz d'électrons. En 1984, Schinke *et al.* [37] ont publié une surface d'énergie potentielle semi-empirique, basée sur la méthode SCF et intégrant des fonctions empiriques pour décrire l'énergie de dispersion. Ces fonctions sont déterminées afin de reproduire au mieux les sections efficaces différentielles expérimentales obtenues à 87,2 meV ($\simeq 703 \text{ cm}^{-1}$) [32]. A partir de cette surface à 3 dimensions (θ , θ' et R), Schinke *et al.* [38] ont calculé les sections efficaces et les constantes de vitesse d'excitation rotationnelle de CO par H_2 entre 5 et 2000 K. Leurs résultats mettent en évidence des phénomènes de résonance aux basses énergies. Cette surface a été utilisée par Bačić *et al.* [39, 40] et par Reid *et al.* [41] afin d'étudier la relaxation vibrationnelle de CO par collision avec H_2 . En 1992, Parish *et al.* [42] ont utilisé le modèle Molecular Mechanics for Clusters (MMC) pour leur PES. Salazar *et al.* [43, 44] ont appliqué l'approximation supermoléculaire avec la théorie Fourth-Order Many-Body Perturbation Theory (MBPT4). Il s'agit de la première étude prenant en compte la corrélation électronique de façon *ab initio*, et non de façon empirique comme les précédentes. Mais les calculs ont été effectués sur un nombre réduit de géométries du complexe, et aucune surface globale n'a été publiée. De même, Kobayashi *et al.* [45] ont déterminé une PES avec l'approximation supermoléculaire combinée à la méthode des coupled-clusters, mais seulement pour un nombre restreint de géométries du complexe.

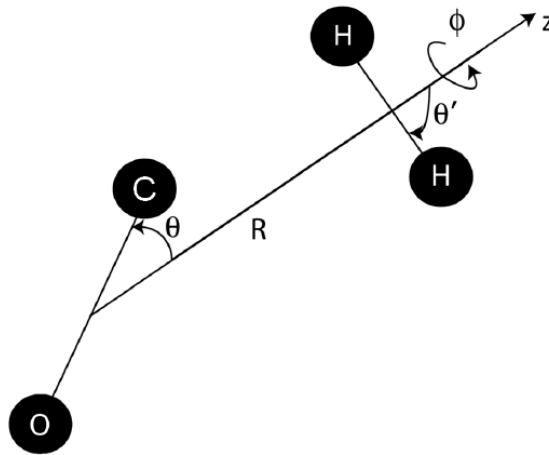


Figure 4.2 – Coordonnées de Jacobi pour le complexe CO-H_2 utilisées pour le calcul des différentes surfaces d'énergie potentielle.

Les spectres infrarouge (IR) du complexe

Les surfaces précédentes, bien que capables de reproduire les résultats expérimentaux avec un accord satisfaisant, se sont révélées beaucoup moins efficaces pour reproduire les spectres expérimentaux du complexe CO-H_2 . La première étude a été publiée en 1967 par Kudian *et al.*

[46] qui ont mesuré le spectre d'absorption IR du complexe CO-*para*-H₂ vers 2,3 μm ($\simeq 4400\text{ cm}^{-1}$). En 1990, avec un spectromètre IR à transformée de Fourier et une cellule d'absorption à long chemin optique et à basse température ($< 77\text{ K}$), McKellar [47] a approfondi cette étude vers 2,3 μm , puis a étudié les bandes des complexes CO-*para*-H₂ et CO-*ortho*-D₂ vers 4,7 μm ($\simeq 2100\text{ cm}^{-1}$), soit le domaine spectral de la bande $v = 1 \leftarrow 0$ de CO [48]. Danby *et al.* [49] ont utilisé les surfaces de Kochanski *et al.* [28, 29] et de Schinke *et al.* [37] afin de calculer les états liés du complexe. L'accord avec les spectres expérimentaux obtenus par McKellar est plutôt faible. Ce dernier publie les spectres IR vers 4,7 μm des complexes CO-*para*-H₂ [50] et CO-*ortho*-D₂ [51]. Avec une erreur estimée à moins de $0,001\text{ cm}^{-1}$, ces études identifient 135 transitions associées à 44 états discrets du complexe CO-*para*-H₂, et 275 transitions associées à 83 états du complexe CO-*ortho*-D₂. D'après l'énergie de ces niveaux, l'auteur estime que les énergies de dissociation de ces deux complexes sont respectivement d'environ 22 et 30 cm^{-1} . Certains états identifiés par les auteurs ont une énergie supérieure à ces valeurs, mais sont considérés par McKellar comme des états quasi-liés piégés derrière la barrière centrifuge. Les spectres mesurés par Pak *et al.* [52] et Surin *et al.* [53] dans le domaine millimétrique confirment et approfondissent les résultats de McKellar.

La PES de Jankowski et Szalewicz 1998 (JS98)

En 1998, Jankowski et Szalewicz [54] publient une PES *ab initio* basée sur la méthode Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT). Par la suite, nous nommerons cette surface JS98. Il s'agit d'une surface d'énergie potentielle à 4 dimensions : θ , θ' , R et ϕ , avec les séparations C-O et H-H fixées à $r_{\text{CO}} = 2,13992 a_0$ et $r_{\text{H}_2} = 1,448736 a_0$. Elle présente une importante anisotropie : les interactions de CO avec le *para*-H₂ sont donc supposées être fortement différentes des interactions avec l'*ortho*-H₂. Le minimum global de la surface est de $-109,272\text{ cm}^{-1}$. Cette PES est capable de reproduire les spectres IR des complexes CO-*para*-H₂ et CO-*ortho*-D₂ avec une erreur inférieure à 1 cm^{-1} . Les auteurs déterminent que les énergies de dissociation de ces complexes sont respectivement de $23,709$ et $30,756\text{ cm}^{-1}$, ce qui est proche des valeurs obtenues par McKellar [50, 51]. Gottfried et McBane [55] calculent les seconds coefficients du viriel à partir de cette surface et estiment qu'il faut multiplier les énergies au niveau du puits de van der Waals par un facteur $f = 0,93$ afin d'obtenir un meilleur accord avec les coefficients obtenus expérimentalement par Schramm *et al.* [56]. Flower [57] calcule les sections efficaces d'excitation rotationnelle grâce à cette PES et estime que les résonances observées aux basses énergies sont des résonances de forme plutôt que de Feshbach. Mengel *et al.* [58, 59] calculent les sections efficaces d'élargissement de raie et estiment que le facteur $f = 0,93$ suggéré par Gottfried et McBane [55] donne un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Antonova *et al.* [60] étudient l'excitation rotationnelle de CO par collisions avec H₂ vers 1000 cm^{-1} , en bon accord général avec les calculs effectués sur la surface JS98.

La PES de Jankowski et Szalewicz 2005 (JS05)

En 2005, Jankowski et Szalewicz [61] publient une nouvelle PES pour ce système, que nous noterons JS05. Les énergies ont été calculées avec la méthode des clusters couplés avec des excitations simple, double et triple (CCSD(T)) sur une grille de points à 5 dimensions : R , θ , θ' , ϕ et r_{H_2} , en considérant la séparation C–O comme fixée à sa valeur moyenne dans l'état vibrationnel fondamental ($r_{\text{CO}} = 2,13992 a_0$). La surface d'énergie potentielle est ensuite obtenue en moyennant les énergies par rapport à la distance r_{H_2} . La PES obtenue est donc à 4 dimensions. Son minimum global est de $-93,049 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est sensiblement différent du minimum de la surface JS98 ($-109,272 \text{ cm}^{-1}$). Le spectre IR théorique du complexe CO-*para*-H₂ obtenu à partir de cette surface reproduit le spectre expérimental avec une erreur inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Cette précision n'est pas suffisante pour reproduire le spectre du complexe CO-*ortho*-H₂, dont les raies sont en moyenne séparées entre elles de $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Cette différence entre les spectres des deux complexes provient de l'anisotropie de la PES par rapport à l'orientation de H₂, et donc par rapport à sa rotation. L'énergie de dissociation du complexe CO-*para*-H₂ est égale à $19,527 \text{ cm}^{-1}$, ce qui diffère grandement de la précédente surface et des résultats expérimentaux [50]. Les auteurs estiment que la valeur de 22 cm^{-1} déterminée par McKellar est surestimée, et que les états dont l'énergie est supérieure à $19,527$ sont en fait des résonances piégées au-dessus de la limite de dissociation, derrière la barrière centrifuge. Ils estiment également que l'erreur relative de la méthode CCSD(T) par rapport au « vrai » potentiel est d'environ 2 %. En revanche, le calcul du second coefficient du viriel nécessite l'application d'un facteur d'échelle $f = 1,042$ à la surface, afin de reproduire au mieux la valeur expérimentale [56]. À partir de cette surface, plusieurs auteurs ont calculé les sections efficaces et les constantes de vitesse théoriques d'excitation rotationnelle. L'étude de Wernli *et al.* [62] montre une différence avec les calculs effectués par Flower [57] sur JS98, de l'ordre de quelques % jusqu'à 50 %. Yang *et al.* [63–65] observent une différence entre les collisions avec *ortho*-H₂ et *para*-H₂, au niveau de la forme et de la position des résonances. La comparaison entre JS98 et JS05 montre également une différence au niveau de la position des résonances. Ceci est dû à la différence de profondeur du puits de potentiel, qui va modifier la position des états liés du complexe. Cependant, l'ordre de grandeur des sections efficaces est similaire pour les deux formes de H₂. Faure *et al.* [66] ont calculé les paramètres d'élargissement des raies de CO par collision avec H₂ à partir de JS05 et les ont comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par Dick *et al.* [67] avec un très bon accord au-dessus de 30 K. Potapov *et al.* [68, 69] mesurent les spectres des complexes CO-*para*-H₂ et CO-*ortho*-D₂ dans le domaine millimétrique et confirment un écart maximal de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ par rapport aux spectres théoriques obtenus à partir de JS05.

La PES de Jankowski et Szalewicz 2012 (JS12)

En 2012, une nouvelle surface est publiée par les mêmes auteurs [70, 71]. Nous noterons cette surface JS12. Les énergies d'interaction ont été calculées avec la méthode des clusters couplés

avec des excitations simple, double, triple et quadruple (CCSDT(Q)), sur une grille de points à 6 dimensions : R , θ , θ' , ϕ , r_{H_2} et r_{CO} . La surface d'énergie potentielle est ensuite obtenue en moyennant les énergies par rapport aux distances r_{H_2} et r_{CO} , et est donc une surface à 4 dimensions. Son minimum global est de $-93,049 \text{ cm}^{-1}$. L'énergie de dissociation du complexe CO-*para*-H₂ prédite par cette surface est de $19,440 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est très proche de la valeur prédite par JS05 ($19,527 \text{ cm}^{-1}$) et confirme la surestimation de McKellar (22 cm^{-1}). Cette surface permet de reproduire le spectre de ce complexe avec une erreur de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Cette précision permet pour la première fois de reproduire également le spectre du complexe CO-*ortho*-H₂ [70, 71]. L'erreur de cette PES par rapport au « vrai » potentiel est estimée à 1 %. Enfin, la PES la plus récente a été publiée par Li *et al.* [72]. Les énergies ont été calculées par la méthode CCSDT(Q) sur une grille de points à 5 dimensions : R , θ , θ' , ϕ et r_{CO} , en fixant $r_{\text{H}_2} = 1,448736 a_0$. La surface a ensuite été déterminée en moyennant les énergies par rapport à la distance r_{CO} . Cette surface permet également d'obtenir un bon accord théorie/expérience pour les spectres des complexes.

Au cours de ce chapitre, les sections efficaces expérimentales seront comparées avec des sections efficaces théoriques calculées à partir des surfaces JS05 et JS12. Thierry Stoecklin, du groupe de chimie théorique de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux, a effectué les calculs de dynamique quantique selon la méthode « close-coupling », en utilisant l'approximation du rotateur rigide [73]. Le pas utilisé pour les calculs est $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

4.2 Protocole expérimental

4.2.1 Détection des espèces.

La molécule CO est détectée au point de croisement en utilisant la transition REMPI (2+1) $E^1\Pi, v=0 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v=0$ vers $215,217 \text{ nm}$. La molécule H₂ a été détectée grâce à la transition REMPI (3+1) $C^1\Pi_u, v=2 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v=0$ vers $289,52 \text{ nm}$.

4.2.2 Détermination de la température rotationnelle de CO

Le température rotationnelle de CO a été déterminée à partir d'un spectre REMPI (2+1) enregistré entre $215,150$ et $215,235 \text{ cm}^{-1}$ (voir figure 4.3). La tension des MCP a été baissée de 2500 vers 2200 V pour la transition S(0) afin d'éviter une saturation du signal. Le gain entre ces deux valeurs de MCP est estimé à 13 et les intensités mesurées ont donc été multipliées par cette valeur. L'étude de Hines *et al.* [74] sur la même transition montre une dépendance quadratique du signal d'ions CO⁺ par rapport à la puissance du laser. L'intensité d'une transition s'exprime alors ainsi :

$$N(j'', j') = KI^2 S(j'', j') P(j'')$$

où j'' et j' désignent respectivement les niveaux rotationnels de l'état fondamental et de l'état intermédiaire. I est l'intensité du laser et K est un facteur de proportionnalité prenant notamment en compte la densité du faisceau et l'intégrale de recouvrement vibrationnel de la transition (facteur de Franck-Condon). Les niveaux rotationnels $j = 0$ et $j = 1$ étant sondés avec la même transition $E^1\Pi, v = 0 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v = 0$, les facteurs de Franck-Condon sont identiques. $P(j'')$ est la population rotationnelle de l'état fondamental j'' et $S(j'', j')$ est la force de raie pour une transition à deux photons, plus communément appelée facteur de Hönl-London. On suppose que le signal de détection des espèces est linéaire avec leur densité. De plus, le spectre est normalisé à l'intensité du laser de façon quadratique. Le rapport des populations dans $j = 0$ et $j = 1$ s'exprime donc ainsi :

$$\frac{P(0)}{P(1)} = \frac{N(0, 2)}{N(1, 3)} \times \frac{S(1, 3)}{S(0, 2)}$$

Les aires des raies $S(0)$ et $S(1)$ nous permettent d'obtenir $N(0, 2)$ et $N(1, 3)$. L'état fondamental est un état $^1\Sigma$ ($\Lambda=0$, $\Sigma=0$ donc $\Omega=0$) et l'état intermédiaire est un état $^1\Pi$ ($\Lambda=1$, $\Sigma=0$ donc $\Omega=1$). Il s'agit donc d'une transition de type $\Omega + 1 \leftarrow \Omega$ et les facteurs de Hönl-London pour ce type de transition et pour une raie S sont calculés à partir de la formule suivante [75] :

$$S(j'', j') = \frac{(j'' + \Omega + 1)(j'' + \Omega + 2)(j'' + \Omega + 3)(j'' - \Omega + 1)}{15(j'' + 1)(j'' + 2)(2j'' + 3)}$$

Nous obtenons $S(0, 2) = 1/15$ et $S(1, 3) = 48/540$. Comme le rapport des aires est d'environ 51, le rapport des populations dans $j = 0$ et $j = 1$ est donc :

$$\frac{P(0)}{P(1)} \simeq 68$$

Si l'on suppose que les niveaux rotationnels pour lesquels $j \geq 2$ ne sont pas peuplés, cela équivaut à $P(0) \simeq 99 \%$ et $P(1) \simeq 1 \%$, ce qui correspond à une température rotationnelle $T_{rot} \simeq 1,0$ K, d'après une répartition de Boltzmann, au centre de l'impulsion de gaz.

4.3 Collisions avec le *para*-H₂

4.3.1 Transition $j = 0 \rightarrow 1$

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la transition $j = 0 \rightarrow 1$ dont le seuil est à 3.85 cm^{-1} . Le faisceau de monoxyde de carbone est produit par la vanne VP2 qui contient un mélange gazeux à 1 % de CO dans He. Le faisceau de H₂ produit par VP1 est constitué de *para*-H₂ pur. Les profils temporels des deux faisceaux sont tracés sur la figure 4.4. Ils sont déterminés au niveau du point de croisement par REMPI et simulés par une fonction gaussienne. Ceci nous permet de déterminer le délai optimal des deux vannes VP1 et VP2 pour que le maximum des deux impulsions de gaz soit au point de croisement au moment de l'impulsion laser. Les deux faisceaux sont également caractérisés au niveau de la FIG située 393 mm sous le point

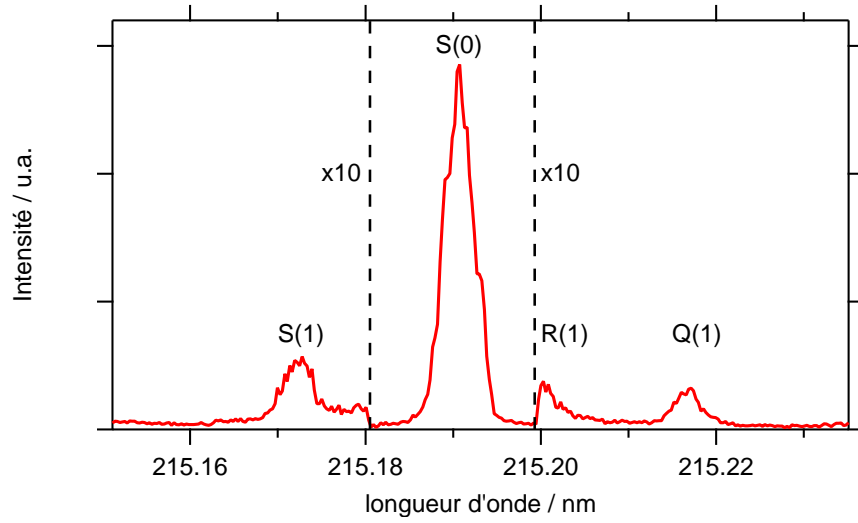


Figure 4.3 – Spectre REMPI d'un faisceau de CO dilué à 1 % dans l'hélium, avec VP2 à une température de 75 K.

de croisement, et les profils sont simulés par une fonction gaussienne, ce qui nous permet de déterminer les temps de vol.

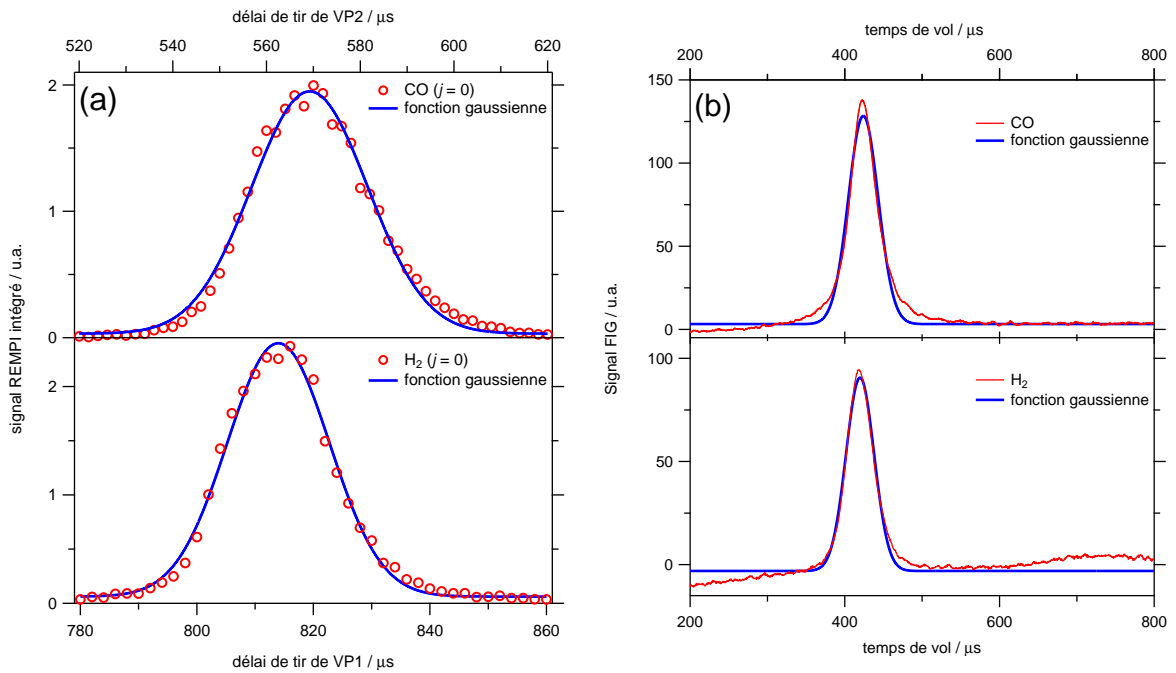


Figure 4.4 – Profils temporel des faisceaux de CO et de H_2 au point de croisement (a) et au niveau de la FIG (b). Les cercles rouges indiquent les points expérimentaux, et les courbes bleues sont des simulations par une fonction gaussienne.

Ces profils nous permettent de déterminer la vitesse et la dispersion en vitesse : ces carac-

téristiques sont récapitulées dans le tableau 4.1. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, ces informations vont nous permettre de déterminer les informations suivantes, tracées sur la figure 4.5 :

1. le temps moyen d'interaction entre les deux faisceaux ;
2. l'écart entre l'angle moyen de collision et l'angle de consigne γ . Celui-ci est simulé au moyen d'un polynôme d'ordre 6, qui permet de connaître l'angle moyen réel de collision. Entre 12.5° et 33° , l'écart entre l'angle moyen de collision et γ varie entre $0,65^\circ$ et $0,87^\circ$;
3. l'énergie mise en jeu lors de la collision, en prenant en compte cet écart en angle ;
4. la fonction de dispersion angulaire, qui est simulée au moyen d'un polynôme d'ordre 6 ;
5. la fonction de dispersion en énergie de collision, simulée par un polynôme d'ordre 6. Nous pouvons remarquer que la variation de la dispersion en énergie de collision est quasiment linéaire en fonction de l'énergie de collision. Ainsi, plus l'énergie de collision est basse, meilleure est la résolution.

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	CO	1% CO - 99% He	75	934,0	27,9	> 33	1,3	1,0
VP1	<i>para</i> -H ₂	H ₂	10	946,1	39,1	> 24	0,2	2,5

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l'angle de divergence α .

Une fois les deux faisceaux caractérisés, nous pouvons à présent étudier les collisions entre CO et H₂. Nous étudions la transition $j = 0 \rightarrow 1$ et nous allons donc sonder l'état $j = 1$ en fonction de l'angle de collision, grâce à la transition $Q(1)$. Le signal mesuré grâce à cette transition a deux origines :

1. l'augmentation de la population dans l'état $j = 1$ due aux collisions avec H₂. C'est ce signal, dépendant de l'angle de collision, qui nous intéresse et qui va permettre de déterminer les sections efficaces d'excitation rotationnelle ;
2. la population initiale dans l'état $j = 1$. Cette population est uniquement due aux conditions opératoires du faisceau moléculaire de CO (environ 1 % de la population de CO est dans l'état $j = 1$) et ne va donc pas dépendre de l'angle de collision.

Pour nous affranchir de ce dernier signal, la fréquence de tir de VP1 est fixée à 5 Hz et celle de VP2 à 10 Hz. Ainsi, une mesure sur deux s'effectue sans collision entre les deux faisceaux et correspond donc au signal provenant uniquement de la population initiale dans le faisceau de CO. La méthode de traitement utilisée est récapitulée dans le tableau 3.3. Les paramètres

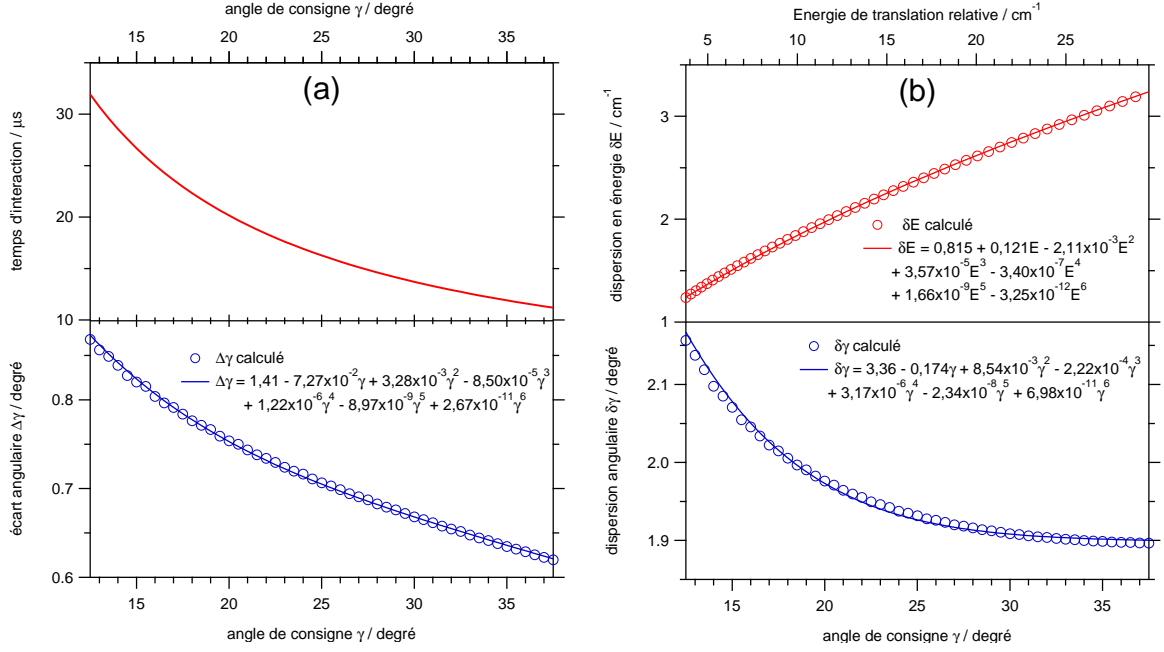


Figure 4.5 – (a) Temps d'interaction et écart angulaire. (b) Fonctions de dispersion angulaire et en énergie.

utilisés pour les mesures sont résumés dans le tableau 4.2.

Paramètres	
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	12,5°
angle maximal	33°
pas angulaire	0,5°
nombre de mesures par angle	100
nombre de balayages	50
nombre total de mesures par angle	5000

Tableau 4.2 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de CO dans l'état $j = 1$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec le *para*-H₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec H₂ et 50 mesures sans.

Après accumulation de 50 balayages angulaires, nous obtenons les sections efficaces expérimentales pour des énergies de collision entre 3,78 et 23,28 cm^{-1} . Ceci nous permet d'observer le seuil de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ à 3,85 cm^{-1} , sur la figure 4.6. Sur cette figure deux fonctions d'excitation sont représentées : l'une prenant en compte le temps d'interaction, et l'écart moyen à l'angle réel de collision, et l'autre ne les prenant pas en compte. Nous voyons sur cette figure

l'importance du temps d'interaction en particulier. Après une pente très marquée correspondant au seuil, nous observons trois ondulations successives. Ces « pics », que nous noterons par la suite α , β et γ sont *a priori* la manifestation de résonances. Mais il est nécessaire de comparer ces résultats expérimentaux avec des calculs de sections efficaces théoriques afin de confirmer cette hypothèse.

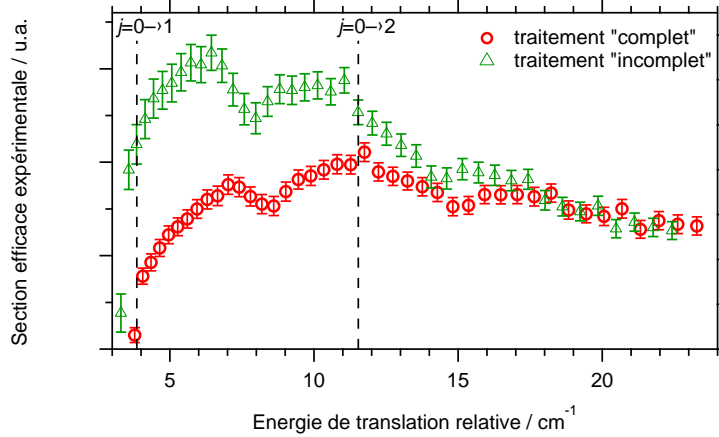


Figure 4.6 – Fonction d'excitation expérimentale obtenue pour la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les traits pointillés représentent le seuil de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ à 3,85 cm⁻¹, et celui de la transition $j = 0 \rightarrow 2$ à 11,54 cm⁻¹.

Comparaison avec les calculs théoriques

Dans un premier temps, les calculs ont été effectués à partir de la PES JS05. La fonction d'excitation théorique, ainsi que les ondes partielles, sont représentées en figure 4.7. Elle présente de nombreux pics de résonance de forme, ainsi qu'une résonance de Feshbach correspondant à l'ouverture de la transition $j = 0 \rightarrow 2$ à 11,54 cm⁻¹.

Du fait de la dispersion en énergie de collision, la résolution des résultats expérimentaux est bien inférieure à la résolution des calculs théoriques. Afin de pouvoir comparer la théorie et l'expérience de façon pertinente, il faut donc convoluer la fonction d'excitation théorique avec la fonction expérimentale de dispersion en énergie. La fonction d'excitation théorique convoluée est comparée avec l'expérience, en figure 4.7. L'accord est bon : la théorie parvient à reproduire la présence des trois pics, ainsi que l'épaule observé au-dessus du seuil. L'intensité relative des trois pics n'est en revanche pas parfaitement reproduite, en particulier pour le pic α juste au-dessus du seuil, où la résolution en énergie est la meilleure. On observe également un léger décalage dans la position des pics théoriques, qui se situent à des énergies plus élevées que pour les pics expérimentaux. Cependant, l'accord est suffisamment bon pour permettre de conclure que les ondulations observées sont dues à la présence de nombreuses résonances. La résolution expérimentale ne permet pas de les identifier individuellement, d'où l'observation d'ondulations et non de pics clairement définis. La comparaison avec les ondes partielles permet d'affirmer que

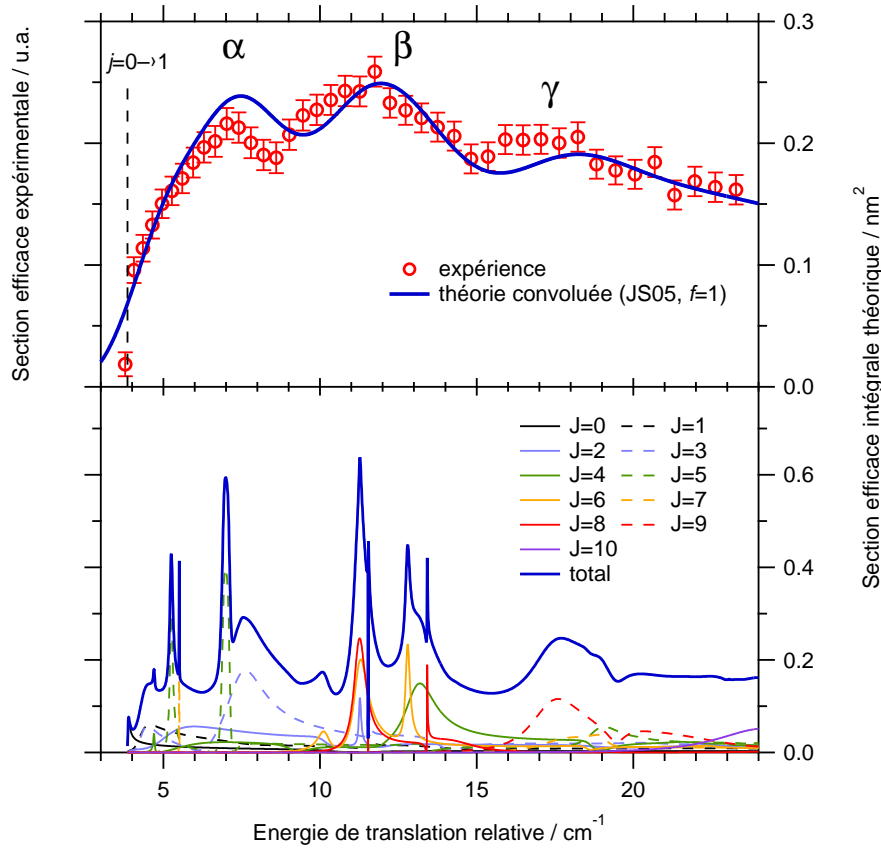


Figure 4.7 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS05.

le premier pic α est principalement dû aux ondes partielles $J = 1, 2, 3$ et 5 , le pic β aux ondes partielles $J = 4, 6$ et 8 , et le pic γ aux ondes partielles $J = 5, 7$ et 9 . Il s’agit de la première observation de phénomènes de résonance pour un processus inélastique.

Influence du facteur d’échelle

Les résonances sont dues à des états liés ou quasi-liés du complexe de collision, dont la position en énergie dépend fortement de la surface d’énergie potentielle, notamment au niveau du puits de van der Waals. Afin d’obtenir un meilleur accord entre la théorie et l’expérience, il peut donc être nécessaire d’appliquer un facteur d’échelle à la PES, pour modifier la profondeur du puits. Un facteur d’échelle $f = 1,05$ a été appliqué à la surface JS05. La figure 4.8 montre la fonction d’excitation théorique obtenue à partir de cette surface modifiée, ainsi que la comparaison avec l’expérience, après convolution. Comme attendu, la forme et la position des pics de résonance est affectée par ce facteur correctif. L’effet est moins visible après convolution, mais l’accord théorie/expérience semble globalement meilleur avec le facteur d’échelle, au niveau de l’intensité relative entre les deux premiers pics. En revanche, le seuil est moins bien reproduit

par la surface modifiée, ainsi que l'épaulement. Les pics théoriques sont encore très légèrement décalés par rapport à l'expérience, mais vers des énergies plus petites. Il est intéressant de noter que le facteur $f = 1,05$ est très proche du facteur $f = 1,042$ que Jankowski et Szalewicz [61] doivent appliquer à leur PES pour obtenir un meilleur accord avec les seconds coefficients du viriel expérimentaux. Une partie de l'incertitude peut également provenir de la méthode de calcul des sections efficaces théoriques qui est faite dans l'approximation du rotateur rigide, mais est considérée comme très faible pour ce système aux très basses énergies de collision.

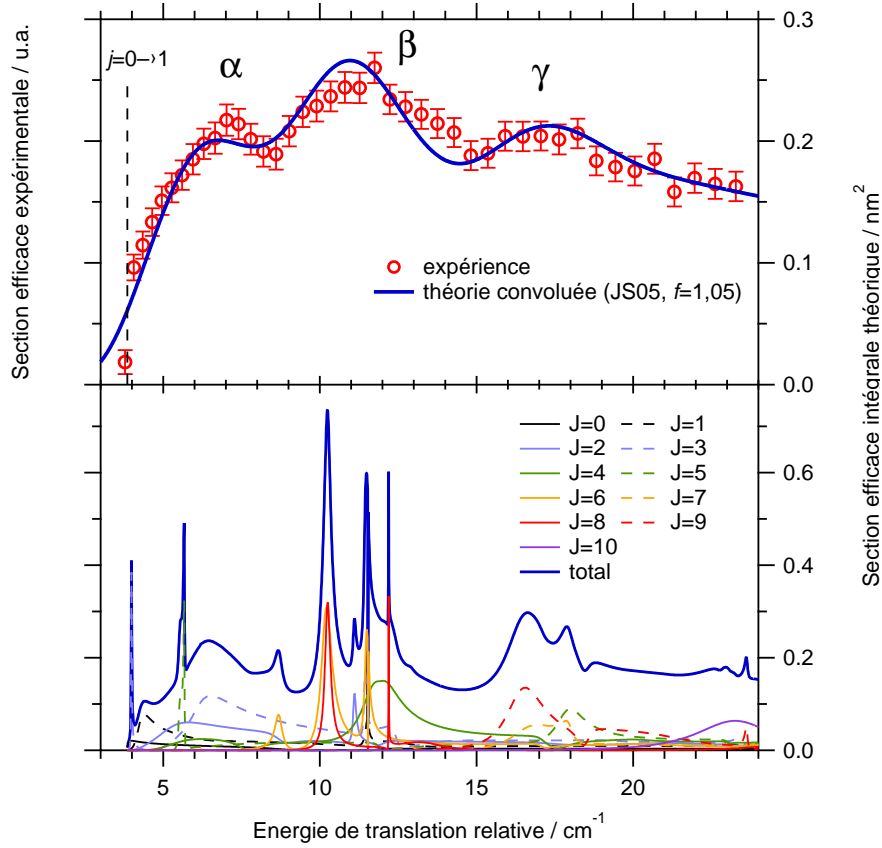


Figure 4.8 – Comparaison de la fonction d'excitation expérimentale avec la fonction d'excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *para*- H_2 . Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS05 modifiée par un facteur $f = 1,05$.

Influence de la surface d'énergie potentielle

Les résultats expérimentaux ont jusque-là été comparés avec des calculs effectués sur la surface JS05. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie 4.1.3, une PES plus récente a été publiée par les mêmes auteurs. Cette surface JS12 est d'un niveau de théorie supérieur, et permet notamment de reproduire le spectre du complexe *ortho*- H_2 , ce que ne permettait pas la surface JS05. L'objectif est donc de vérifier si la dynamique sur cette surface est également plus proche des observations expérimentales. Nous avons de nouveau comparé les résultats ex-

périmentaux obtenus pour la transition $j = 0 \rightarrow 1$, mais cette fois-ci avec des sections efficaces calculées à partir de JS12. En plus des facteurs $f = 1$ et $f = 1,05$, nous décidons d'appliquer un facteur intermédiaire $f = 1,02$.

La figure 4.9 compare les résultats expérimentaux avec les calculs effectués sur la surface JS12 sans facteur d'échelle. La fonction d'excitation théorique montre une très forte similitude avec les calculs effectués sur JS05. Les pics de résonance sont situés aux mêmes énergies. La principale différence est que la résonance de Feshbach correspondant à l'ouverture du canal $j = 0 \rightarrow 2$ à $11,54 \text{ cm}^{-1}$ n'est plus présente. On remarque également de faibles différences au niveau des intensités, qui se répercutent sur la fonction convoluée. Bien que l'accord théorie/expérience ne soit pas total, il semble légèrement meilleur que pour les calculs effectués sur JS05, notamment au niveau de l'épaulement qui est mieux représenté, ainsi que l'intensité relative des pics α et β .

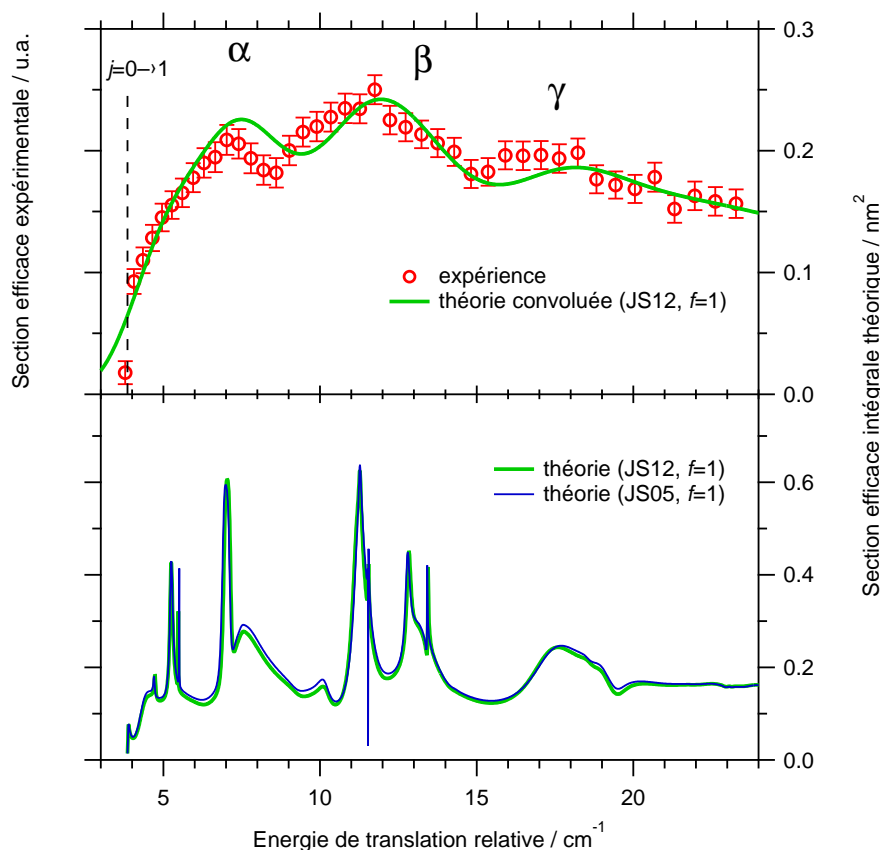


Figure 4.9 – Comparaison de la fonction d'excitation expérimentale avec la fonction d'excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS12.

Nous avons vu précédemment que l'application d'un facteur $f = 1,05$ à la PES JS05 permet

de modifier l'intensité relative des pics dans le bon sens, mais ceux-ci sont décalés vers des énergies plus faibles, et l'épaule n'est plus du tout reproduit. La surface JS12 semble donner un meilleur accord avec l'expérience que la surface JS05, nous avons donc appliqué un facteur d'échelle plus faible $f = 1.02$. Les résultats sont représentés en figure 4.10. On observe que la position des pics théoriques après convolution est en parfait accord avec les pics expérimentaux. L'intensité relative, notamment des pics α et γ est également bien reproduite. En revanche, l'épaule au niveau du seuil est beaucoup moins bien représenté qu'avec la surface brute. Un facteur d'échelle de 1,02 semble donc être un maximum que l'on puisse appliquer à la surface pour reproduire au mieux les pics de résonance expérimentaux. Ce facteur de 2 % est plus élevé que l'erreur de 1 % estimée par Jankowski et Szalewicz. La surface brute ($f = 1$) permet de toute façon d'obtenir un très bon accord.

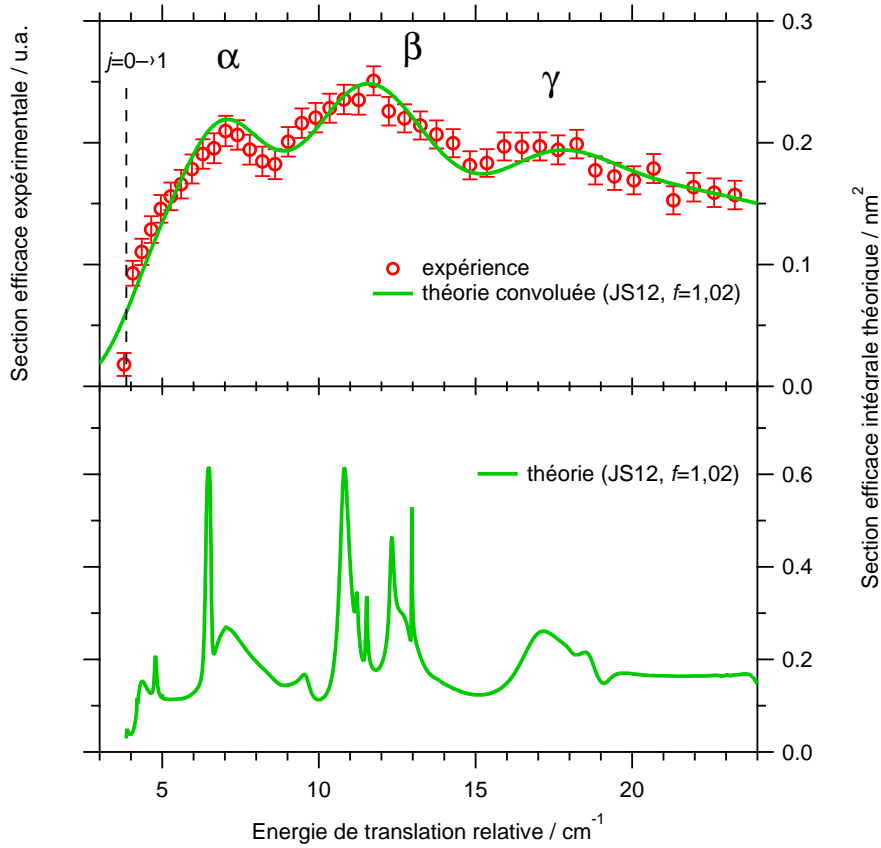


Figure 4.10 – Comparaison de la fonction d'excitation expérimentale avec la fonction d'excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES modifiée par un facteur $f = 1.02$.

4.3.2 Transition $j = 0 \rightarrow 2$

Dans des conditions similaires (voir tableau 4.1), le transfert d'énergie rotationnelle vers l'état $j = 2$ induit par collisions avec le *para*-H₂ a été étudié. Les paramètres utilisés pour cette mesure sont dans le tableau 4.3. Dans le cas de la transition $j = 0 \rightarrow 1$, le signal induit par collision ne provenait que de l'état rotationnel fondamental $j = 0$ car la relaxation rotationnelle pouvait être négligée. En effet, avec une température rotationnelle de l'ordre de 1 K, les niveaux rotationnels $j \geq 2$ ne sont pas peuplés. Nous avons donc déterminé des sections efficaces purement d'état-à-état. En revanche, lorsqu'on étudie l'excitation rotationnelle vers l'état $j = 2$, deux transitions peuvent participer au signal observé :

1. la transition $j = 0 \rightarrow 2$ dont le seuil est à $11,54 \text{ cm}^{-1}$
2. la transition $j = 1 \rightarrow 2$ dont le seuil est à $7,69 \text{ cm}^{-1}$

La fonction d'excitation expérimentale, obtenue pour des énergies de collision entre 7,02 et $29,64 \text{ cm}^{-1}$ et tracée en figure 4.11, n'est donc pas purement d'état à état. On y observe un comportement de seuil, avec des sections efficaces nulles aux plus basses énergies, puis une pente suivie de deux ondulations de faible amplitude. Le signal observé avant le seuil de la transition $j = 0 \rightarrow 2$ à $11,54 \text{ cm}^{-1}$ indique clairement la participation de la transition $j = 1 \rightarrow 2$ qui est accessible énergétiquement dès $7,69 \text{ cm}^{-1}$. La comparaison avec la fonction d'excitation théorique convoluée correspondant uniquement à la transition $j = 0 \rightarrow 2$ montre que l'accord est globalement bon au-dessus du seuil. La théorie reproduit notamment les deux ondulations avec un accord satisfaisant. En revanche, pour représenter au mieux le signal sous le seuil, il est nécessaire de faire une pondération à 90 % de la fonction de la transition $j = 0 \rightarrow 2$ et à 10 % de la transition $j = 1 \rightarrow 2$. 10 % est une valeur maximale, au-delà de laquelle ni le seuil ni les ondulations ne seraient bien reproduits. Ce ratio correspond à une température rotationnelle d'environ 1,6 K. La deuxième ondulation est moins bien reproduite que dans le cas d'une transition pure. Comme on peut le voir sur la figure 4.12, l'application d'un facteur d'échelle $f = 1,02$ a peu d'influence sur la fonction d'excitation convoluée, voire tend à détériorer l'accord théorie/expérience. Après ces considérations, nous pouvons considérer que la surface d'énergie potentielle ne nécessite pas de facteur d'échelle pour pouvoir reproduire efficacement la dynamique de collision entre CO et le *para*-H₂. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l'effet de l'orientation de H₂, lors des collisions de CO avec le *normal*-H₂, puis étudier l'effet isotopique, lors des collisions avec D₂.

4.4 Collisions avec le *normal*-H₂

Les études spectroscopiques [50, 70] révèlent que l'analyse du spectre IR du complexe CO-*ortho*-H₂ est plus complexe que celle du complexe CO-*para*-H₂, avec un nombre plus important d'états liés du complexe. Ceci est dû à la forte anisotropie du potentiel d'interaction, par rapport à l'orientation de H₂. La dynamique de collision est différente, et les sections efficaces sont

Paramètres	
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	17,5°
angle maximal	37,5°
pas angulaire	0,5°
nombre de mesures par angle	100
nombre de balayages	19
nombre total de mesures par angle	1900

Tableau 4.3 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de CO dans l'état $j = 2$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec le *para*-H₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec H₂ et 50 mesures sans.

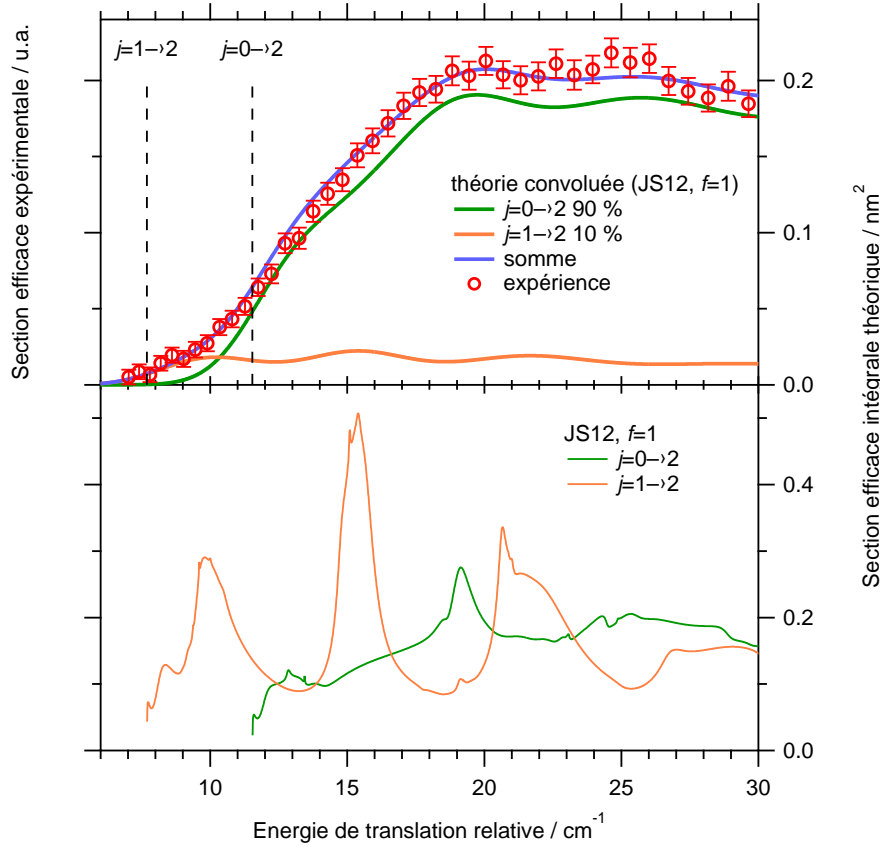


Figure 4.11 – Comparaison de la fonction d'excitation expérimentale avec la fonction d'excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 2$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS12.

donc également censées être différentes, notamment au niveau de la position et du nombre de résonances. Nous ne pouvons produire H₂ purement sous sa forme *ortho*, et nous utilisons donc

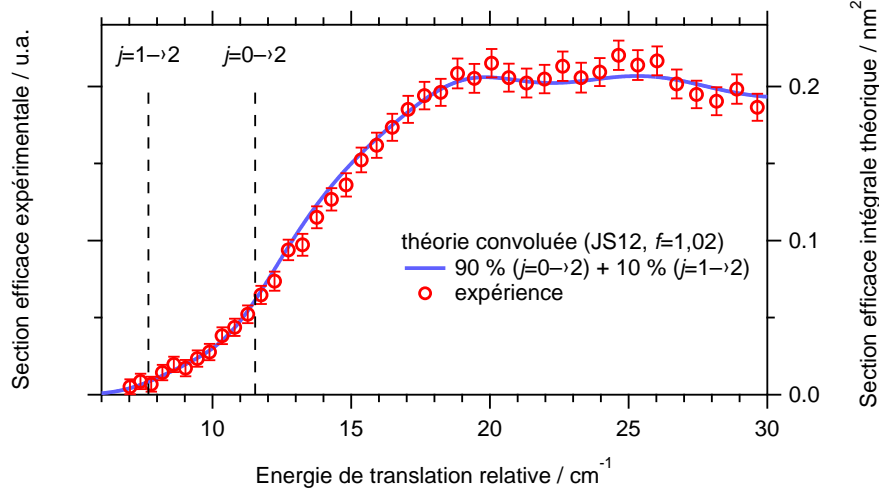


Figure 4.12 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 2$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS12 modifiée par un facteur $f = 1,02$.

le *normal*-H₂ qui est composé à 75 % d’*ortho*-H₂ et à 25 % de *para*-H₂ (équilibre à la température ambiante). Les résultats expérimentaux pour la transition $j = 0 \rightarrow 1$ seront comparés avec des calculs de dynamique effectués sur la surface JS12 sans facteur correctif qui a montré un bon accord pour les collisions avec le *para*-H₂.

Le faisceau de CO est composé d’un mélange gazeux à 0,5 % de CO dans He, et a été sondé grâce à la transition rotationnelle $S(1)$. La figure 4.13 montre les profils temporels des deux faisceaux au point de croisement et au niveau de la FIG. Le profil de H₂ au niveau du point de croisement a été mesuré de façon indirecte, en sondant l’excitation rotationnelle de CO vers l’état $j = 1$, avec un angle de collision $\gamma = 20^\circ$, afin de déterminer le délai optimal de VP1. Les caractéristiques des deux faisceaux sont résumés dans le tableau 4.4. Ces profils nous permettent de déterminer le temps d’interaction, l’écart angulaire, et les fonctions de dispersions angulaire et en énergie, qui sont simulés par des polynômes, et tracés dans la figure 4.14. Entre 33° et $12,5^\circ$, l’écart entre l’angle moyen de collision et γ varie entre $0,67^\circ$ et $0,91^\circ$.

La procédure utilisée est identique à celle utilisée pour les collisions avec le *para*-H₂. Le tableau 4.5 récapitule ces paramètres. La fonction d’excitation expérimentale est obtenue entre 4,17 et 25,49 cm⁻¹ (voir figure 4.15). Nous ne parvenons pas à observer le seuil de la transition pour cette étude, en raison notamment de la vitesse individuelle de chaque faisceau qui est plus élevée. En effet, les tuyères ont des géométries différentes de celles utilisées pour l’étude des collisions avec le *para*-H₂. La différence de vitesse provient probablement de la différence de température effective de la tuyère et sa géométrie (tuyère de type « trompette » ou « conique »). La fonction d’excitation expérimentale montre un comportement similaire avec celle obtenue

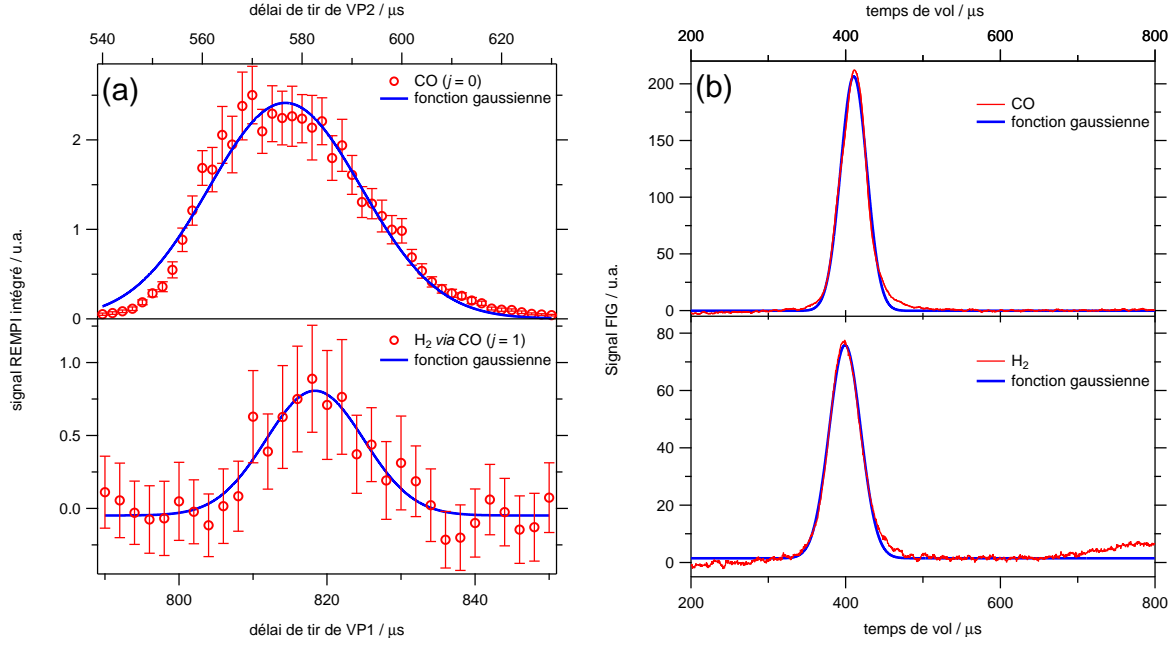


Figure 4.13 – Profils temporels des faisceaux de CO et de H₂ au point de croisement (a) et au niveau de la FIG (b). Les cercles rouges indiquent les points expérimentaux, et les courbes bleues sont des simulations par une fonction gaussienne.

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	CO	0,5% CO - 99,5% He	80	973,3	15,1	> 64	0,38	1,0
VP1	<i>normal</i> -H ₂	H ₂	10	992,0	52,2	> 18	0,3	2,6

Tableau 4.4 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l’angle de divergence α .

précédemment pour les collisions avec le *para*-H₂. On retrouve bien les trois pics approximativement aux mêmes énergies. En revanche, l’intensité relative des pics α et β est différente. Cette différence est due à la présence majoritaire de H₂ sous sa forme *ortho*.

Les résultats expérimentaux sont comparés avec une fonction d’excitation théorique pondérée à 75 % des sections efficaces pour les collisions avec le *para*-H₂ et à 25 % pour les collisions avec l’*ortho*-H₂. Comme on peut le voir sur la figure 4.16, les sections efficaces théoriques pour les collisions avec l’*ortho*-H₂ présentent davantage de pics de résonance que pour les collisions avec le *para*-H₂. Ceci s’explique par le plus grand nombre d’états liés ou quasi-liés du complexe de collision, comme nous l’avons vu auparavant. Pour les collisions avec l’*ortho*-H₂, on observe

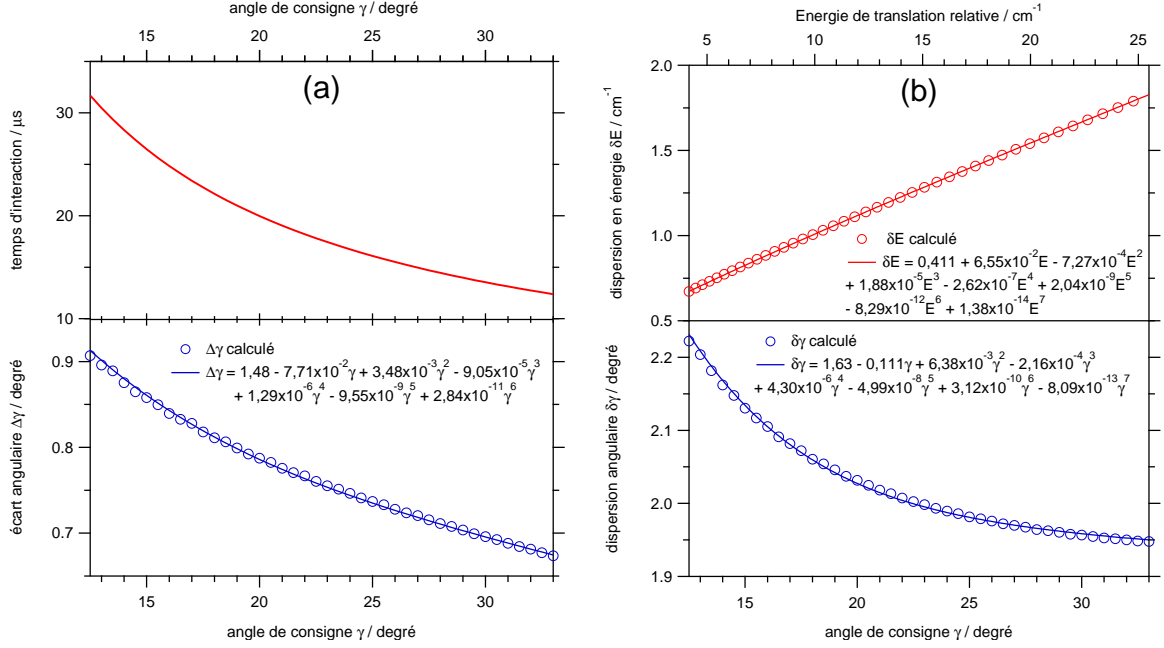


Figure 4.14 – (a) Temps d'interaction et écart angulaire. (b) Fonctions de dispersion angulaire et en énergie.

Paramètres	
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	12,5°
angle maximal	33°
pas angulaire	0,5°
nombre de mesures par angle	100
nombre de balayages	60
nombre total de mesures par angle	6000

Tableau 4.5 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de CO dans l'état $j = 1$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec le *normal*-H₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec H₂ et 50 mesures sans.

deux principaux « blocs » de résonances entre le seuil et 14 cm^{-1} , qui sont situées aux mêmes énergies que les principaux pics de résonances pour les collisions avec *para*-H₂. Ceci explique que la forme globale de la fonction d'excitation pour le *normal*-H₂ est similaire à celle pour le *para*-H₂. En revanche, les nombreuses résonances juste au-dessus du seuil pour le système CO + *ortho*-H₂ sont responsables de la plus grande intensité du pic α . La valeurs des sections efficaces après le régime de résonance est sensiblement identique dans les deux cas et avoisine $0,1 \text{ nm}^2$. Les collisions avec les deux formes de H₂ sont donc aussi efficaces pour cette transition. Après convolution et pondération des deux fonctions théoriques, on observe un très bon accord entre

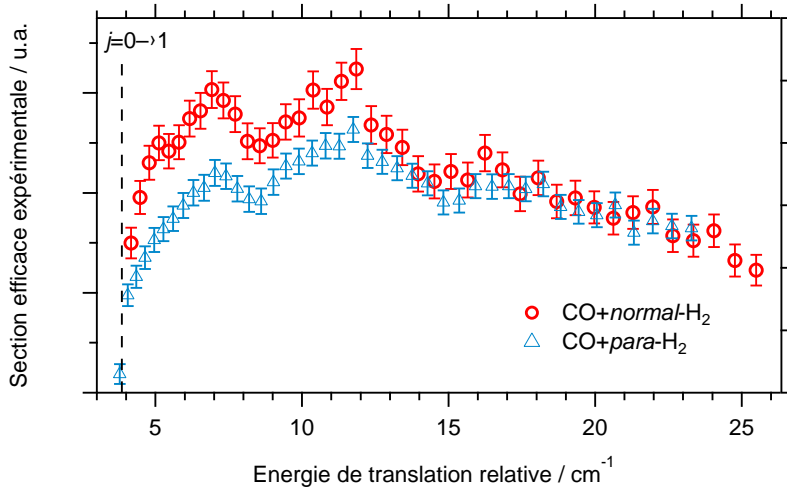


Figure 4.15 – Comparaison des fonctions d’excitation expérimentales obtenues pour la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *para*-H₂ et le *normal*-H₂. Les traits pointillés représentent le seuil de la transition, à 3,85 cm⁻¹.

la théorie et l’expérience, que ce soit au niveau de la position des trois pics, de leurs intensités relatives, ou de l’épaule observé avant le pic α .

Cette étude confirme que la surface JS12 permet de reproduire la dynamique d’excitation rotationnelle aussi bien par collisions avec le *normal*-H₂ qu’avec le *para*-H₂. Dans la partie suivante, nous allons à présent étudier les collisions avec D₂, afin d’observer l’effet isotopique sur les sections efficaces et les résonances.

4.5 Collisions avec l’*ortho*-D₂

Comme nous l’avons vu dans la partie 4.1.3, les collisions entre CO et D₂ ont été beaucoup moins étudiées que les collisions avec H₂. Les études spectroscopiques de McKellar et les surfaces d’énergies potentielles de Jankowski et Szalewicz montrent une différence au niveau de l’énergie de dissociation du complexe de collision. De plus, le nombre d’états liés du complexe identifiés par spectroscopie est plus important avec D₂ qu’avec H₂. Lors des collisions inélastiques aux très basses énergies, la position et le nombre de résonances sont donc supposés être différents lorsqu’on remplace le partenaire de collision H₂ par D₂.

La molécule D₂ étant plus lourde que H₂, sa vitesse est plus faible. Afin que les vitesses de deux faisceaux soient similaires, nous devons également ralentir la vitesse du faisceau de CO. Ceci est obtenu en remplaçant l’hélium par le néon en tant que gaz porteur. Les profils temporels des deux faisceaux sont tracés sur la figure 4.17. Le profil temporel du faisceau de D₂ au point de croisement a été effectué en sondant CO dans l’état $j = 1$ en fonction du retard de VP1, avec

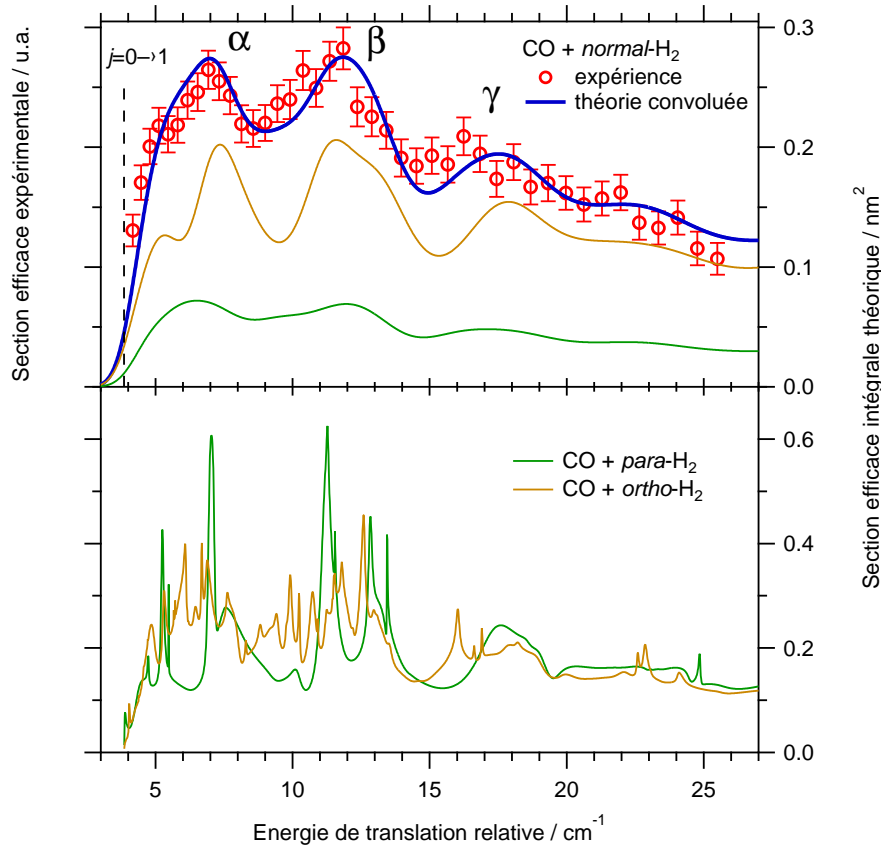


Figure 4.16 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *normal*-H₂. Pour comparaison, les fonctions d’excitation théoriques convoluées pour les collisions avec l’*ortho* et le *para*-H₂ sont ici présentées avec une pondération de 75%/25%. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS12.

un angle de collision $\gamma = 18^\circ$. Les caractéristiques des deux faisceaux sont récapitulées dans le tableau 4.6. A partir de ces caractéristiques, le temps d’interaction, l’écart moyen à l’angle de collision et les fonctions de dispersion angulaire et en énergie ont été déterminés (voir figure 4.18).

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	CO	0,4% CO - 99,6% Ne	230	697,2	19,8	> 35	0,7	0,8
VP1	<i>ortho</i> -D ₂	D ₂	10	731,5	42,1	> 17	0,4	1,9

Tableau 4.6 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l’angle de divergence α .

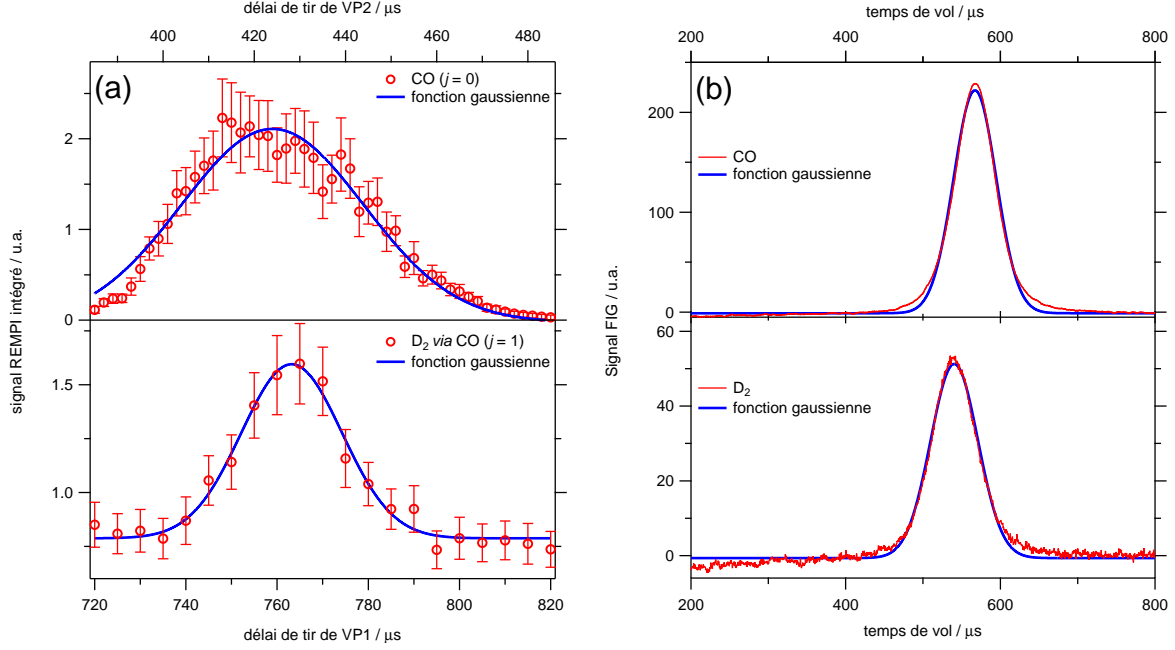


Figure 4.17 – Profils temporel des faisceaux de CO et de D₂ au point de croisement (a) et au niveau de la FIG (b). Les cercles rouges indiquent les points expérimentaux, et les courbes bleues sont des simulations par une fonction gaussienne.

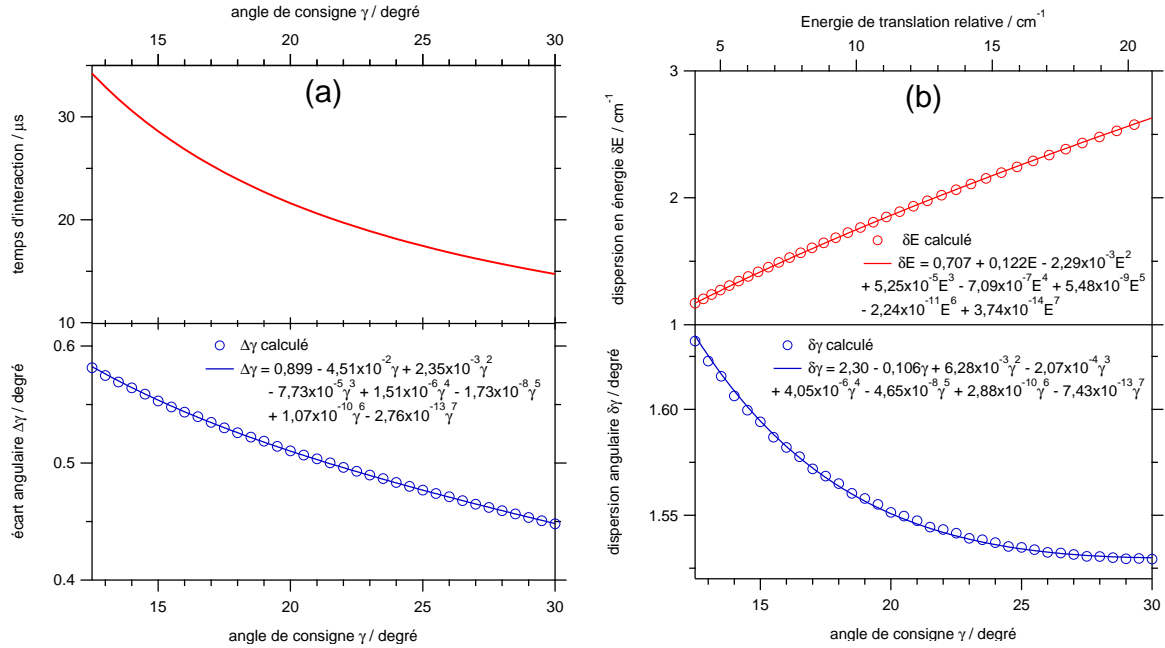


Figure 4.18 – (a) Temps d'interaction et écart angulaire. (b) Fonctions de dispersion angulaire et en énergie.

Les paramètres de mesure sont récapitulés dans le tableau 4.7. Après 82 balayages angulaires, la fonction d'excitation expérimentale est obtenue entre 4,07 et 20,88 cm⁻¹. Elle est tracée sur la

Paramètres	
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	12,5°
angle maximal	30°
pas angulaire	0,5°
nombre de mesures par angle	100
nombre de balayages	82
nombre total de mesures par angle	8200

Tableau 4.7 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de CO dans l'état $j = 1$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec l'*ortho*-D₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec D₂ et 50 mesures sans.

figure 4.19 et comparée avec la fonction d'excitation obtenue pour les collisions avec le *para*-H₂. La fonction obtenue pour CO + *ortho*-D₂ a un comportement très différent de celle pour CO + *para*-H₂. Alors que cette dernière présentait trois pics successifs très marqués que nous avons pu associer à des résonances, la fonction pour CO + *ortho*-D₂ présente un comportement plus classique, avec une nette augmentation des sections efficaces au-dessus du seuil, jusqu'à un pic vers 8 cm⁻¹, suivie d'une décroissance. Notons toutefois un épaulement assez marqué vers 6 cm⁻¹, ainsi qu'une ondulation vers 11 cm⁻¹. Cette fonction expérimentale va à présent être comparée avec une fonction d'excitation théorique calculée à partir de la surface JS12 non corrigée, tracée sur la figure 4.20. On observe un plus grand nombre de résonances que pour les collisions avec le *para*-H₂, ce qui est cohérent avec les études spectroscopiques. Ces pics de résonance sont peu intenses, et très proches en énergie les uns des autres. Notre résolution expérimentale ne permet pas de les distinguer, et après convolution par la fonction de dispersion en énergie, cela va donc avoir pour conséquence un lissage de la fonction d'excitation, sans pic réellement apparent.

La comparaison entre la théorie et l'expérience montre un bon accord sur le comportement général des sections efficaces. L'épaulement au-dessus du seuil, qui est dû à un pic de résonance intense à 4,85 cm⁻¹, est présent sur les deux courbes. Le pic du maximum vers 8 cm⁻¹ est principalement dû à une résonance à 8,72 cm⁻¹. L'ondulation vers 11 cm⁻¹ est également présente sur la courbe convoluée. En revanche, les courbes expérimentale et théorique semblent décalées en énergie l'une de l'autre, ce qui est notamment visible en comparant la position des deux maxima. Comme nous l'avons vu auparavant, un tel décalage peut s'expliquer par la position des pics de résonances qui est sensible à la profondeur du puits de van der Waals. En effet, les calculs ont été réalisés à partir de la surface JS12 pour la distance d'équilibre de H₂. Cependant, la distance d'équilibre de D₂ est très légèrement différente, et la bonne surface risque d'induire un décalage en énergie.

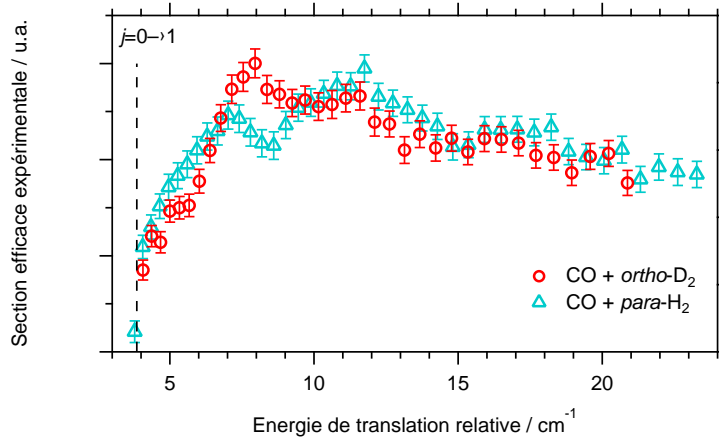


Figure 4.19 – Comparaison des fonctions d’excitation expérimentales obtenues pour CO dans l’état $j = 1$, pour les collisions avec l’*ortho*-D₂ et le *para*-H₂.

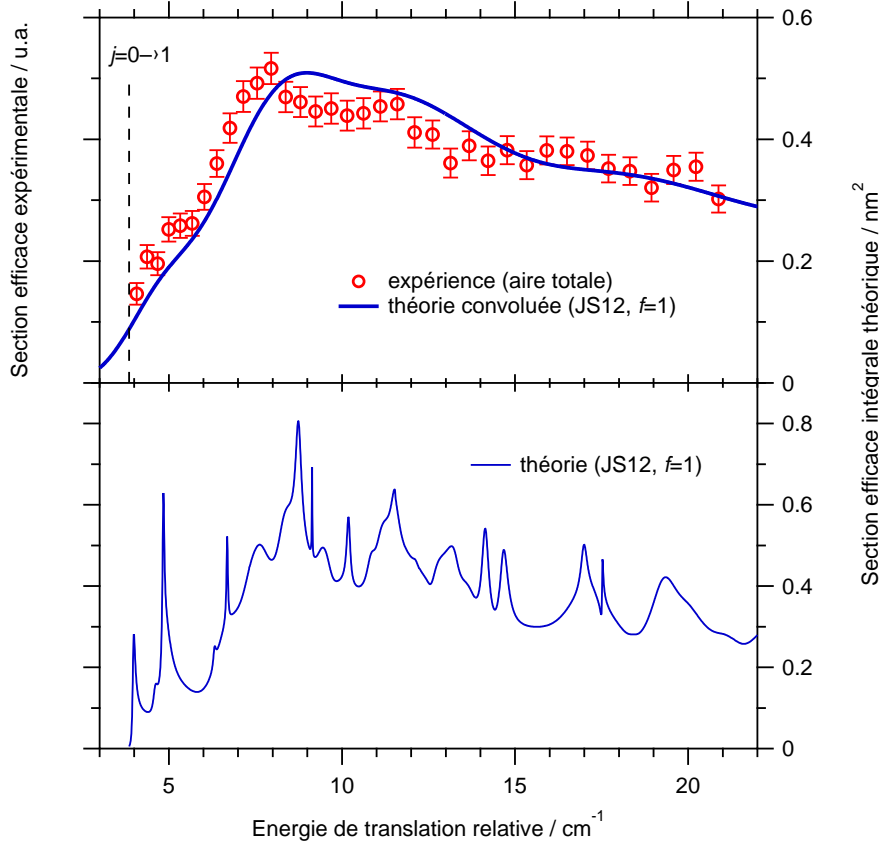


Figure 4.20 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec l’*ortho*-D₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS12.

4.6 Collisions avec le *normal*-D₂

De même que pour les collisions avec l’*ortho*-H₂, les collisions avec le *para*-D₂ vont être sensibles à l’anisotropie de la surface d’énergie potentielle par rapport à la rotation de D₂. En

effet, le *para*-D₂ ne peut pas être considéré comme un projectile sphérique. Nous utilisons pour cette étude du *normal*-D₂ qui est composé aux 2/3 d'*ortho*-D₂ et à 1/3 de *para*-D₂. Nous allons de nouveau étudier la transition rotationnelle $j = 0 \rightarrow 1$.

Deux jeux de données expérimentales vont être présentées ici. Le premier jeu **1** correspond à une étude à des petits angles et à des énergies proches du seuil de la transition. Les caractéristiques des deux faisceaux sont identiques à celles pour l'étude des collisions avec l'*ortho*-D₂ (voir tableau 4.6). Pour comparer avec les calculs théoriques, nous utiliserons la fonction de dispersion en énergie correspondante (voir figure 4.18). Le deuxième jeu de données **2** correspond à une plus grande gamme d'énergie. Les caractéristiques du faisceau de CO sont les mêmes que précédemment. En revanche, le faisceau de D₂ est cette fois-ci produit avec VP1 à 25 K. Le profil de D₂ au point de croisement a été mesuré de façon indirecte, en sondant CO dans l'état $j = 1$, avec un angle de collision $\gamma = 25^\circ$. Les profils correspondants sont tracés sur la figure 4.21. Les caractéristiques des deux faisceaux pour le deuxième jeu de données sont présentées dans le tableau 4.21.

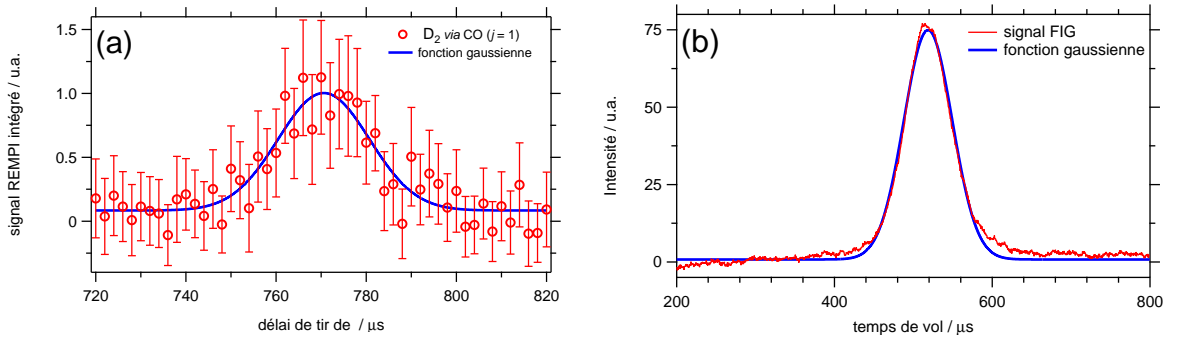


Figure 4.21 – Profils temporels du faisceau de D₂ au point de croisement (a) et au niveau de la FIG (b). Les cercles rouges indiquent les points expérimentaux, et les courbes bleues sont des simulations par une fonction gaussienne.

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	CO	0,4% CO - 99,6% Ne	230	697,2	19,8	> 35	0,7	0,8
VP1	<i>ortho</i> -D ₂	D ₂	25	763,3	46,5	> 16	0,5	1,9

Tableau 4.8 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l'angle de divergence α .

Après 56 balayages angulaires (les paramètres de mesure sont résumés dans le tableau 4.9), la fonction d'excitation expérimentale est obtenue entre 4,70 et 22,24 cm⁻¹. Elle est tracée

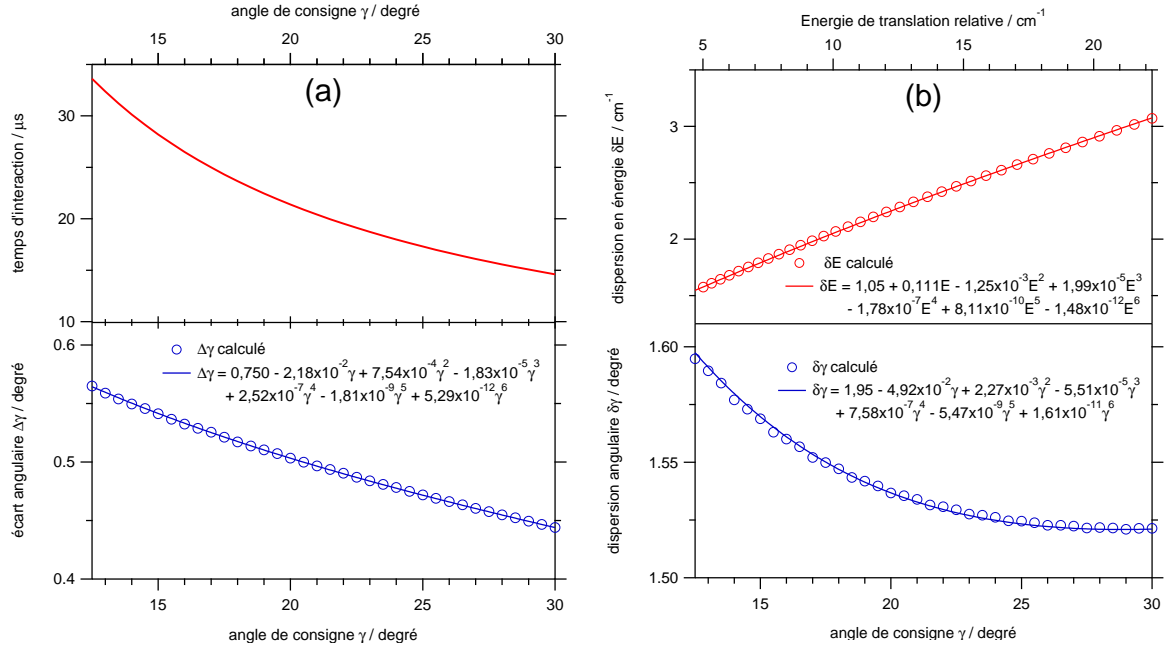


Figure 4.22 – (a) Temps d'interaction et écart angulaire. (b) Fonctions de dispersion angulaire et en énergie.

Paramètres	
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	12,5°
angle maximal	30°
pas angulaire	0,5°
nombre de mesures par angle	100
nombre de balayages	56
nombre total de mesures par angle	5600

Tableau 4.9 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de CO dans l'état $j = 1$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec l'*ortho*-D₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec D₂ et 50 mesures sans.

en figure 4.23 et comparée avec la fonction d'excitation pour les collisions avec l'*ortho*-D₂. La différence entre ces deux fonctions est faible : l'allure générale est similaire, avec une croissance après le seuil, jusqu'à un maximum vers 8 cm⁻¹ suivi d'une décroissance. En revanche, l'intensité relative de ce maximum est différente. De plus, l'épaule observé vers 5 cm⁻¹, bien que toujours présent, est moins marqué.

Les sections efficaces théoriques, tracées sur la figure 4.24, présentent également un comportement général assez similaire, ce qui explique la faible différence au niveau expérimental. En

revanche, la position des pics de résonance diffère. Dans le cas des collisions avec le *para*-D₂, le pic de résonance à 4,85 cm⁻¹ n'est plus présent, ce qui explique que l'épaule est plus léger. La différence d'intensité relative des fonctions expérimentales pour les collisions avec le *normal*-D₂ et l'*ortho*-D₂ s'explique aussi par l'absence du pic de résonance à 8,72 cm⁻¹. Après convolution par la dispersion en énergie, et pondération de 1/3 et 2/3 des fonctions d'excitation théoriques pour CO + *para*-D₂ et CO + *ortho*-D₂, nous obtenons la fonction théorique convoluée pour CO + *normal*-D₂. L'accord théorie/expérience est globalement bon. L'épaule et la décroissance sont globalement bien reproduits par la courbe théorique. En revanche, on observe toujours ce décalage en énergie (ou cette différence en intensité relative).

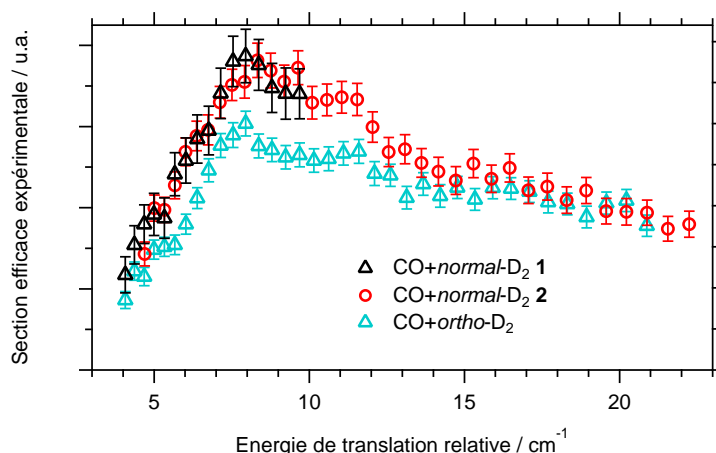


Figure 4.23 – Comparaison des fonctions d'excitation expérimentales obtenues pour CO dans l'état $j = 1$, pour les collisions avec l'*ortho*-D₂ et le *normal*-D₂.

4.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'excitation rotationnelle de CO par collision avec H₂ et D₂. Les sections efficaces pour les collisions avec le *para*-H₂ ont dans un premier temps été comparées avec des calculs effectués sur une surface d'énergie potentielle parue en 2005, à laquelle un facteur d'échelle de 5 % était appliqué afin d'obtenir un meilleur accord théorie/expérience. Cette étude constitue la première observation de résonances pour un processus inélastique.

Des calculs effectués sur une surface plus récente, montrent que ce facteur est surestimé. Bien qu'un facteur d'échelle de 2 % permet d'obtenir un meilleur accord théorie/expérience, la surface non modifiée donne des résultats très satisfaisants, que ce soit pour la transition $j = 0 \rightarrow 1$ ou $j = 0 \rightarrow 2$. Les collisions avec le *normal*-H₂ ont été étudiées, afin de sonder l'influence de la rotation de H₂. Enfin, les collisions avec D₂, sous sa forme *ortho* et *normal*, ont également été étudiées, afin de sonder l'effet isotopique du changement de partenaire de collision.

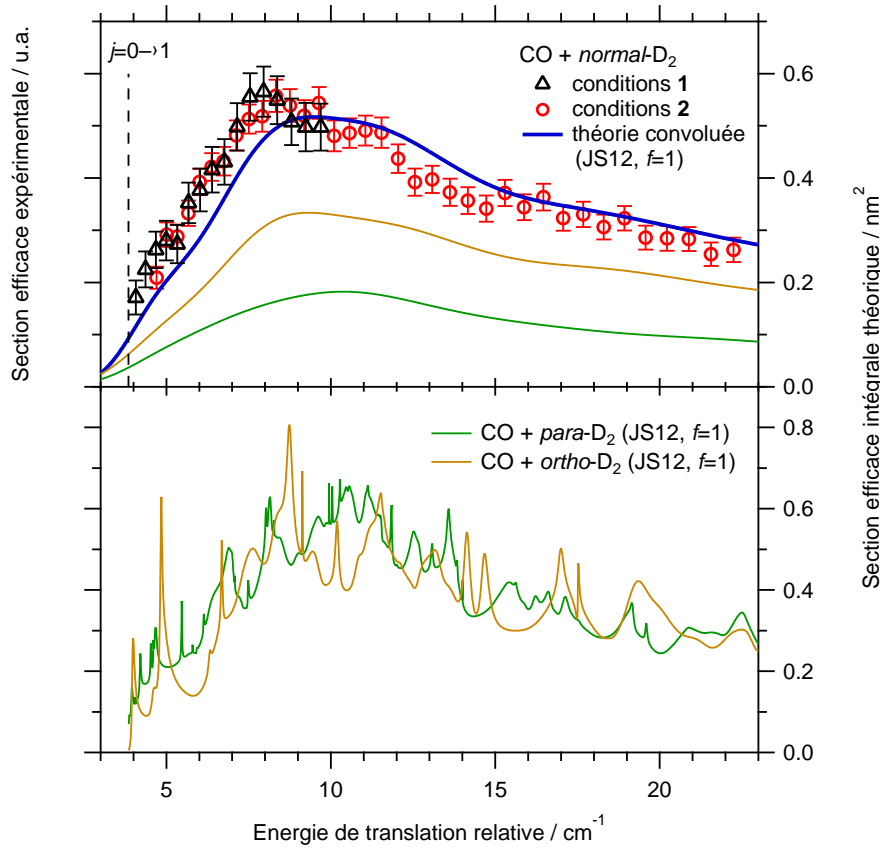


Figure 4.24 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique de la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collisions avec le *normal*-D₂. Les calculs théoriques ont été effectués à partir de la PES JS12.

Le bon accord entre la théorie et l’expérience permet de confirmer la capacité de la surface d’énergie potentielle de Jankowski et Szalewicz à reproduire les résultats expérimentaux. Les constantes de vitesse calculées à partir de cette surface peuvent être utilisées en toute confiance dans les modèles astrochimiques, mais ne sont guère différentes de celles utilisées actuellement. En effet, ces dernières ont été calculées à partir de JS05. Les constantes de vitesse sont représentées sur la figure 4.25.

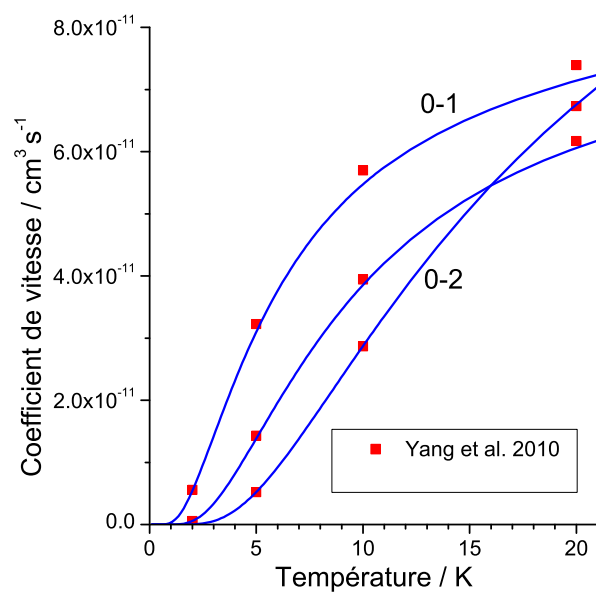


Figure 4.25 – Constantes de vitesse calculées à partir de la surface JS12 et comparées aux valeurs obtenus par Yang *et al.* [64].

Bibliographie

- [1] Huber, K.-P. et Herzberg, G. *Constants of diatomic molecules*. Springer (1979).
- [2] Roueff, E. et Lique, F. Molecular excitation in the interstellar medium : recent advances in collisional, radiative, and chemical processes. *Chemical Reviews*, **113**, 8906 (2013).
- [3] Lequeux, J., Falgarone, E., et Ryter, C. *Le milieu interstellaire*. EDP Sciences (2002).
- [4] Wilson, R. W., Jefferts, K. B., et Penzias, A. A. Carbon monoxide in the Orion nebula. *The Astrophysical Journal*, **161**, L43 (1970).
- [5] Penzias, A. A., Solomon, P. M., Jefferts, K. B., et Wilson, R. W. Carbon monoxide observations of dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, **174**, L43 (1972).
- [6] Solomon, P. M., Jefferts, K. B., Penzias, A. A., et Wilson, R. W. Observation of CO emission at 2.6 millimeters from IRC+ 10216. *The Astrophysical Journal*, **163**, L53 (1971).
- [7] Manoj, P., Watson, D. M., Neufeld, D. A., Megeath, S. T., Vavrek, R., Yu, V., Visser, R., Bergin, E., Fischer, W., Tobin, J. J., *et al.* Herschel/PACS spectroscopic survey of protostars in Orion : the origin of far-infrared CO emission. *The Astrophysical Journal*, **763**, 83 (2013).
- [8] Snow, T. P. et McCall, B. J. Diffuse atomic and molecular clouds. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **44**, 367 (2006).
- [9] Glover, S. C. O. et Clark, P. C. Approximations for modelling CO chemistry in giant molecular clouds : a comparison of approaches. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **421**, 116 (2012).
- [10] Dickman, R. L. A survey of carbon monoxide emission in dark clouds. *The Astrophysical Journal*, **202**, 50 (1975).
- [11] Dickman, R. L. The ratio of carbon monoxide to molecular hydrogen in interstellar dark clouds. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **37**, 407 (1978).
- [12] Glover, S. C. O. et Mac Low, M.-M. On the relationship between molecular hydrogen and carbon monoxide abundances in molecular clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **412**, 337 (2011).
- [13] Shetty, R., Glover, S. C., Dullemond, C. P., et Klessen, R. S. Modelling CO emission : I. CO as a column density tracer and the X-factor in molecular clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **412**, 1686 (2011).
- [14] Sonnentrucker, P., Welty, D. E., Thorburn, J. A., et York, D. G. Abundances and behavior of ^{12}CO , ^{13}CO , and C_2 in translucent sight lines. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **168**, 58 (2007).

- [15] Young, J. S. et Scoville, N. Z. Molecular gas in galaxies. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **29**, 581 (1991).
- [16] Solomon, P. M., Rivolo, A. R., Barrett, J., et Yahil, A. Mass, luminosity, and line width relations of galactic molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, **319**, 730 (1987).
- [17] Liszt, H. S. Rotational excitation of CO in a cool, mixed atomic and molecular hydrogen gas. *Astronomy & Astrophysics*, **458**, 507 (2006).
- [18] Liszt, H. S. Formation, fractionation, and excitation of carbon monoxide in diffuse clouds. *Astronomy & Astrophysics*, **476**, 291 (2007).
- [19] Neufeld, D. A. Collisional excitation of far-infrared line emissions from warm interstellar carbon monoxide (CO). *The Astrophysical Journal*, **749**, 125 (2012).
- [20] Allen, R. J., Loinard, L., McKellar, A. R. W., et Lequeux, J. A Search for the CO–H₂ Dimer in the Galaxy. *The Astrophysical Journal*, **489**, 102 (1997).
- [21] Compaan, A., Langer, W. D., Eden, D., et Swinney, H. L. Collisional Excitation of Carbon Monoxide by H₂. *The Astrophysical Journal*, **185**, L105 (1973).
- [22] Nerf Jr, R. B. et Sonnenberg, M. A. Pressure broadening of the $J = 1 \rightarrow 0$ transition of carbon monoxide. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **58**, 474 (1975).
- [23] Bouanich, J.-P. et Brodbeck, C. Mesure des largeurs et des déplacements des raies de la bande 0–2 de CO autoperturbe et perturbée par N₂, O₂, H₂, HCl, NO et CO₂. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **13**, 1 (1973).
- [24] Butz, H. P., Feltgen, R., Pauly, H., et Vehmeyer, H. Totale effektive Streuquerschnitte für die Streuung von He, HD und D₂ an verschiedenen Molekülen. *Zeitschrift für Physik*, **247**, 70 (1971).
- [25] Kuppermann, A., Gordon, R. J., et Coggiola, M. J. Central-field intermolecular potentials from the differential elastic scattering of H₂ (D₂) by other molecules. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **55**, 145 (1973).
- [26] Green, S. et Thaddeus, P. Rotational excitation of CO by collisions with He, H, and H₂ under conditions in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, **205**, 766 (1976).
- [27] Gordon, R. G. et Kim, Y. S. Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **56**, 3122 (1972).
- [28] Prissette, J., Kochanski, E., et Flower, D. Theoretical study of the anisotropy of the CO+H₂ potential energy surface in the non-reactive region. *Chemical Physics*, **27**, 373 (1978).

- [29] Flower, D. R., Launay, J.-M., Kochanski, E., et Prissette, J. An *ab initio* potential energy surface for the study of CO–H₂ collisions at thermal energies. *Chemical Physics*, **37**, 355 (1979).
- [30] Flower, D. R. et Launay, J.-M. Rate coefficients for the rotational excitation of CO by *ortho*- and *para*-H₂. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **214**, 271 (1985).
- [31] Billing, G. D. et Poulsen, L. L. Classical path calculation of differential cross sections for rotational excitation of CO colliding with D₂ at 87.2 meV. *Chemical Physics*, **70**, 119 (1982).
- [32] Andres, J., Buck, U., Meyer, H., et Launay, J. Rotational excitation in D₂–CO collisions. *The Journal of Chemical Physics*, **76**, 1417 (1982).
- [33] Poulsen, L. L. An analytical representation of the H₂+CO potential. *Chemical Physics*, **68**, 29 (1982).
- [34] Picard-Bersellini, A., Charneau, R., et Brechignac, P. Pressure broadening of CO infrared lines perturbed by H₂ and He. *The Journal of Chemical Physics*, **78**, 5900 (1983).
- [35] Brechignac, P., Picard-Bersellini, A., Charneau, R., et Launay, J.-M. Rotational relaxation of CO by collisions with H₂ molecules : A comparison between theory and experiment. *Chemical Physics*, **53**, 165 (1980).
- [36] van Hemert, M. C. Potential energy surface for the study of inelastic collisions between nonrigid CO and H₂. *The Journal of Chemical Physics*, **78**, 2345 (1983).
- [37] Schinke, R., Meyer, H., Buck, U., et Diercksen, G. H. F. A new rigid-rotor H₂–CO potential energy surface from accurate *ab initio* calculations and rotationally inelastic scattering data. *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 5518 (1984).
- [38] Schinke, R., Engel, V., Buck, U., Meyer, H., et Diercksen, G. H. F. Rate constants for rotational transitions of CO scattered by *para*-hydrogen. *The Astrophysical Journal*, **299**, 939 (1985).
- [39] Bačić, Z., Schinke, R., et Diercksen, G. H. F. Vibrational relaxation of CO (n=1) in collisions with H₂. I. Potential energy surface and test of dynamical approximations. *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 236 (1985).
- [40] Bačić, Z., Schinke, R., et Diercksen, G. H. F. Vibrational relaxation of CO (n=1) in collisions with H₂. II. Influence of H₂ rotation. *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 245 (1985).
- [41] Reid, J. P., Simpson, C. J., et Quiney, H. M. The vibrational deactivation of CO (*v*=1) by inelastic collisions with H₂ and D₂. *The Journal of Chemical Physics*, **106**, 4931 (1997).

- [42] Parish, C. A., Augspurger, J. D., et Dykstra, C. E. Weakly bound complexes of carbon monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 2069 (1992).
- [43] Salazar, M. C., De Castro, A., Paz, J. L., Dierksen, G. H., et Hernández, A. J. *Ab initio* conformational study of the CO–H₂ van der Waals dimer. *International Journal of Quantum Chemistry*, **55**, 251 (1995).
- [44] Salazar, M. C., Paz, J., et Hernández, A. J. Test study on the excitation spectra of the CO–H₂ van der Waals molecule. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **426**, 53 (1998).
- [45] Kobayashi, R., Amos, R. D., Reid, J. P., Quiney, H. M., et Simpson, C. J. S. M. Coupled cluster *ab initio* potential energy surfaces for CO–He and CO–H₂. *Molecular Physics*, **98**, 1995 (2000).
- [46] Kudian, A., Welsh, H. L., et Watanabe, A. Spectra of H₂–Ar, H₂–N₂, and H₂–CO van der Waals complexes. *The Journal of Chemical Physics*, **47**, 1553 (1967).
- [47] McKellar, A. R. W. Infrared spectra of the H₂–N₂ and H₂–CO van der Waals complexes. *The Journal of Chemical Physics*, **93**, 18 (1990).
- [48] McKellar, A. R. W. Infrared spectra of CO–H₂ and CO–D₂ van der Waals complexes in the 4.7 μ m region. *Chemical Physics Letters*, **186**, 58 (1991).
- [49] Danby, G., Furlong, J., Lodge, D., Miller, S., et Patel, A. Theoretical studies of van der Waals molecules : the H₂–CO dimer. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **26**, 4127 (1993).
- [50] McKellar, A. R. W. High-resolution infrared spectrum and energy levels of the weakly bound complex, CO–*para*-H₂. *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 1811 (1998).
- [51] McKellar, A. R. W. High-resolution infrared spectrum and energy levels of the weakly bound complex, CO–*ortho*-D₂. *The Journal of Chemical Physics*, **112**, 9282 (2000).
- [52] Pak, I., Surin, L. A., Dumesh, B. S., Roth, D. A., Lewen, F., et Winnewisser, G. Discovery of the rotational spectrum of the weakly bound complex CO–H₂. *Chemical Physics Letters*, **304**, 145 (1999).
- [53] Surin, L. A., Dumesh, B. S., Winnewisser, G., et Pak, I. The weakly bound complex CO–*ortho*-D₂ : Detection of millimeter-wave transitions. *The Journal of Chemical Physics*, **113**, 9351 (2000).
- [54] Jankowski, P. et Szalewicz, K. *Ab initio* potential energy surface and infrared spectra of H₂–CO and D₂–CO van der Waals complexes. *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 3554 (1998).

- [55] Gottfried, J. et McBane, G. C. Interaction second virial coefficients from a recent H₂–CO potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, **112**, 4417 (2000).
- [56] Schramm, B., Elias, E., Kern, L., Natour, G., Schmitt, A., et Weber, C. Precise measurements of second virial coefficients of simple gases and gas mixtures in the temperature range below 300 K. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **95**, 615 (1991).
- [57] Flower, D. R. The rotational excitation of CO by H₂. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34**, 2731 (2001).
- [58] Mengel, M., Flatin, D. C., et De Lucia, F. C. Theoretical and experimental investigation of pressure broadening and line shift of carbon monoxide in collision with hydrogen between 8 and 600 K. *The Journal of Chemical Physics*, **112**, 4069 (2000).
- [59] Mengel, M., De Lucia, F. C., et Herbst, E. Rate coefficients for rotationally inelastic collisions of CO with H₂. *Canadian Journal of Physics*, **79**, 589 (2001).
- [60] Antonova, S., Tsakotellis, A. P., Lin, A., et McBane, G. C. State-to-state rotational excitation of CO by H₂ near 1000 cm^{−1} collision energy. *The Journal of Chemical Physics*, **112**, 554 (2000).
- [61] Jankowski, P. et Szalewicz, K. A new *ab initio* interaction energy surface and high-resolution spectra of the H₂–CO van der Waals complex. *The Journal of Chemical Physics*, **123**, 104301 (2005).
- [62] Wernli, M., Faure, A., Jankowski, P., Wiesenfeld, L., Szalewicz, K., et Valiron, P. Improved low-temperature rate constants for rotational excitation of CO by H₂. *Astronomy & Astrophysics*, **446**, 367 (2006).
- [63] Yang, B., Perera, H., Balakrishnan, N., Forrey, R. C., et Stancil, P. C. Quenching of rotationally excited CO in cold and ultracold collisions with H, He and H₂. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **39**, S1229 (2006).
- [64] Yang, B., Stancil, P. C., Balakrishnan, N., et Forrey, R. C. Rotational quenching of CO due to H₂ collisions. *The Astrophysical Journal*, **718**, 1062 (2010).
- [65] Yang, B., Stancil, P. C., Balakrishnan, N., et Forrey, R. C. Quenching of rotationally excited CO by collisions with H₂. *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 104304 (2006).
- [66] Faure, A., Wiesenfeld, L., Drouin, B. J., et Tennyson, J. Pressure broadening of water and carbon monoxide transitions by molecular hydrogen at high temperatures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **116**, 79 (2013).

- [67] Dick, M. J., Drouin, B. J., Crawford, T. J., et Pearson, J. C. Pressure broadening of the $J = 5 \rightarrow 4$ transition of carbon monoxide from 17 to 200 K : a new collisional cooling experiment. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **110**, 628 (2009).
- [68] Potapov, A. V., Surin, L. A., Panfilov, V. A., Dumesh, B. S., Giesen, T. F., Schlemmer, S., Raston, P. L., et Jäger, W. Rotational spectroscopy of the CO-*para*-H₂ molecular complex. *The Astrophysical Journal*, **703**, 2108 (2009).
- [69] Potapov, A. V., Panfilov, V. A., Dolgov, A. A., Surin, L. A., et Dumesh, B. S. Microwave spectroscopy of the weakly bound CO-*ortho*-D₂ molecular complex. *Optics and Spectroscopy*, **106**, 655 (2009).
- [70] Jankowski, P., McKellar, A. R. W., et Szalewicz, K. Theory untangles the high-resolution infrared spectrum of the *ortho*-H₂-CO van der Waals complex. *Science*, **336**, 1147 (2012).
- [71] Jankowski, P., Surin, L. A., Potapov, A., Schlemmer, S., McKellar, A. R. W., et Szalewicz, K. A comprehensive experimental and theoretical study of H₂-CO spectra. *The Journal of Chemical Physics*, **138**, 084307 (2013).
- [72] Li, H., Zhang, X.-L., Le Roy, R. J., et Roy, P.-N. Analytic Morse/long-range potential energy surfaces and predicted infrared spectra for CO-H₂ dimer and frequency shifts of CO in (*para*-H₂)_N N=1–20 clusters. *The Journal of Chemical Physics*, **139**, 164315 (2013).
- [73] Guillon, G., Stoecklin, T., Voronin, A., et Halvick, P. Rotational relaxation of HF by collision with *ortho*- and *para*-H₂ molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 104308 (2008).
- [74] Hines, M. A., Michelsen, H. A., et Zare, R. N. 2+1 resonantly enhanced multiphoton ionization of CO via the $E^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition : From measured ion signals to quantitative population distributions. *The Journal of Chemical Physics*, **93**, 8557 (1990).
- [75] Bray, R. G. et Hochstrasser, R.-M. Two-photon absorption by rotating diatomic molecules. *Molecular Physics*, **31**, 1199 (1976).

Chapitre 5

Excitation rotationnelle de O₂

Sommaire

5.1	Introduction	101
5.1.1	La molécule O ₂	101
5.1.2	Contexte astrophysique	102
5.1.3	Contexte physico-chimique	103
5.1.4	Surface d'énergie potentielle	105
5.2	Protocole expérimental	105
5.2.1	Détection de O ₂	105
5.2.2	Détection de H ₂	108
5.3	Transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$	109
5.3.1	Collisions avec le <i>para</i> -H ₂	111
5.3.2	Comparaison avec les calculs théoriques	112
5.3.3	Influence du facteur d'échelle appliqué à la surface d'énergie potentielle	114
5.3.4	Collisions avec le <i>normal</i> -H ₂	115
5.3.5	Résonances et états liés ou quasi-liés du complexe de collision	116
5.3.6	Influence de la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$	118
5.4	Transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$	121
5.4.1	Résultats expérimentaux pour les collisions avec le <i>normal</i> -H ₂	121
5.4.2	Comparaison avec les calculs théoriques	124
5.4.3	Influence du facteur d'échelle appliqué à la surface d'énergie potentielle	125
5.4.4	Influence des transitions $N_j = 1_2 \rightarrow 3_2$ et $N_j = 1_1 \rightarrow 3_2$	126
5.5	Conclusion	127
	Bibliographie	129

5.1 Introduction

5.1.1 La molécule O₂

Dans l'état électronique fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule O₂, les moments angulaires de spin électronique S et de rotation nucléaire N sont faiblement couplés (cas (b) de Hund). Ce couplage peut être décrit par un couplage intermédiaire [1] qui fait apparaître les termes spectroscopiques F_1 , F_2 et F_3 . Ces termes correspondent, dans la limite du cas (b) de Hund, à :

$$F_1 : N = j - 1$$

$$F_2 : N = j$$

$$F_3 : N = j + 1$$

Pour des raisons de statistique de spin nucléaire, les niveaux de N pairs sont interdits pour la molécule O₂ dans l'état $X^3\Sigma_g^-$. Le spin nucléaire de l'oxygène $I(\text{O}) = 0$, la molécule est un boson et sa fonction d'onde totale doit être symétrique. La fonction d'onde électronique de l'état $X^3\Sigma_g^-$ étant impaire, la fonction d'onde rotationnelle doit être impaire. Le signe de la fonction d'onde vaut $(-1)^N$, ce qui implique que seuls les niveaux de N impairs peuvent être peuplés. La figure 5.1 montre les niveaux rotationnels pour $N = 1$ et $N = 3$.

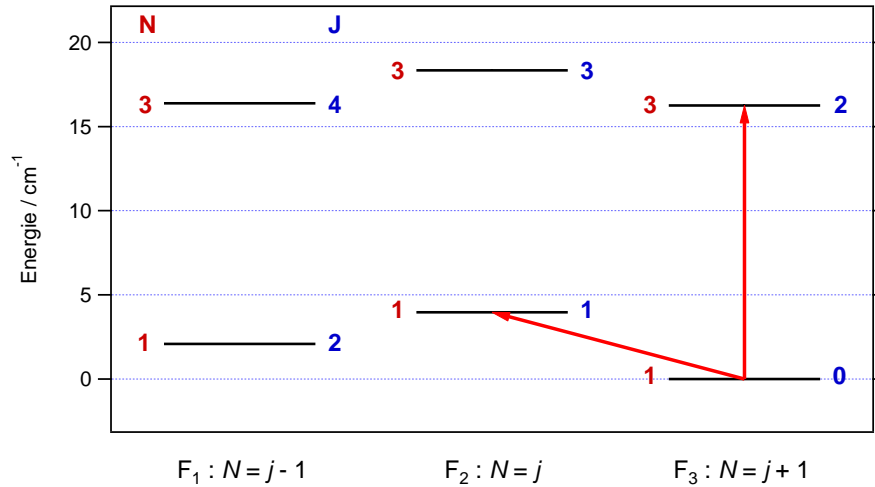
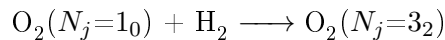
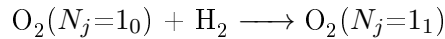


Figure 5.1 – Niveaux rotationnels de O₂ pour $N = 1$ et $N = 3$. Les chiffres en rouge indiquent la valeur de N , et ceux en bleu la valeur de j . Les flèches correspondent aux transitions étudiées au cours de ce chapitre.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux transitions suivantes, induites par collision avec le *normal*-H₂ et le *para*-H₂ :



dont les seuils sont respectivement à 3,961 et 16,252 cm⁻¹. En 1983, Alexander et Dagdigian [2] ont théorisé le transfert d'énergie rotationnelle lors de collisions impliquant une molécule dans un état ³Σ. Leur étude met en évidence des règles de propension qui, pour des raisons de symétrie, favorisent les transitions qui conserve le terme spectroscopique F_i ($\Delta N = \Delta j$), et le caractère « interdit » des transitions pour lequel le terme F_i est changé ($\Delta N \neq \Delta j$). Selon ces règles, la première transition, qui est de type $F_3 \rightarrow F_2$ est donc interdite, tandis que la seconde, de type $F_3 \rightarrow F_3$ est autorisée. Le but de cette étude est de déterminer les fonctions d'excitation pour ces deux transitions, et d'observer les résonances prévues par la théorie.

5.1.2 Contexte astrophysique

L'oxygène est le troisième élément le plus abondant dans l'Univers derrière l'hydrogène et l'hélium, ce qui en fait un élément important pour l'étude de la chimie du milieu interstellaire. Les premiers modèles astrochimiques prédisaient que l'oxygène étaient principalement sous sa forme moléculaire O₂ dans les nuages denses [3], dont la principale voie de production est la réaction $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ [4]. Néanmoins, jusqu'à récemment, les tentatives pour détecter O₂ dans le milieu interstellaire sont restées vaines [5]. C'est en 2007 que Larsson *et al.* [6] ont observé pour la première fois O₂ en émission dans le nuage moléculaire ρ Ophiuchi, grâce à la transition $N_j = 1_1 \rightarrow 1_0$ à 118750,343 MHz, au moyen du satellite Odin (voir figure 5.2). Le spectre qu'ils ont obtenu leur a permis de déterminer une densité relative de O₂ par rapport à H₂ ($X(O_2)$) égale à 5×10^{-8} , ce qui est environ 1000 fois inférieur aux modèles astrochimiques de l'époque. En effet, la base de données de l'UMIST¹ de 2006 [7], qui ne prend en compte que les réactions chimiques en phase gazeuse, prédisait une abondance relative $X(O_2) = 7,32 \times 10^{-5}$. Cette faible abondance a par la suite été confirmée par les études de Goldsmith *et al.* [8] ($X(O_2) = 0,3 - 7,3 \times 10^{-6}$), Liseau *et al.* [9] ($X(O_2) = 5 \times 10^{-8}$) et Yıldız *et al.* [10] ($X(O_2) = 6 \times 10^{-9}$). Pour interpréter les observations, ces trois études se sont basées sur les constantes de vitesse d'excitation rotationnelle de O₂ par collision avec He déterminées par Lique [1] en 2010, auxquelles un facteur d'échelle de 1,37 a été appliqué afin de tenir compte de la différence entre H₂ et He. Récemment, les modèles de Whittet [11] et de Hincelin *et al.* [12] ont permis d'expliquer cette faible abondance en prenant en compte l'adsorption et la réactivité de O₂ sur les grains de poussière interstellaire. Néanmoins, il est nécessaire de connaître précisément les constantes de vitesse et donc les sections efficaces d'excitation rotationnelle de O₂ avec H₂ pour déterminer correctement les densités de O₂ dans le milieu interstellaire. En effet, la dynamique d'excitation rotationnelle peut s'avérer très différente entre les collisions avec He et H₂, et particulièrement dans le cas de la forme *ortho*-H₂ : les constantes de vitesse peuvent donc être différentes. La PES développée par Kalugina *et al.* [13] permet de calculer ces constantes de vitesses d'excitation rotationnelle de O₂ par collision avec H₂. Mais ces constantes ne peuvent être intégrées avec confiance dans les modèles astrochimique que si les résultats expérimentaux confirment la théorie.

1. University of Manchester Institute of Science and Technology

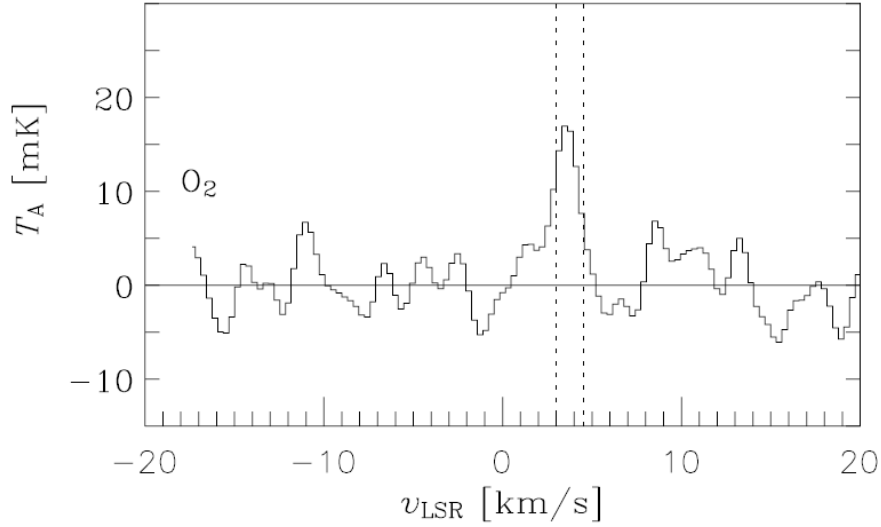


Figure 5.2 – Spectre d’émission de O_2 observé à 118750,343 MHz par Larsson *et al.* [6].

5.1.3 Contexte physico-chimique

L’étude des collisions inélastiques de l’oxygène moléculaire avec le dihydrogène s’inscrit dans le contexte des collisions inélastiques d’espèces à couche ouverte, comme $NO(X^2\Pi)$ [14–18], $OH(X^2\Pi)$ [19–23], $CN(X^2\Sigma^+)$ [24–27], $SO(X^3\Sigma^-)$ [28, 29], et $NH(X^3\Sigma^-)$ [30–32], avec des petits partenaires de collision à couche fermée comme He ou H_2 . En plus de leur intérêt pour le milieu interstellaire [33], ces espèces possèdent au moins un électron non apparié, ce qui induit un couplage entre le spin électronique non nul et le moment angulaire de rotation [34], et une dégénérescence des niveaux rotationnels. Des transitions entre structures fines peuvent ainsi être observées.

Plusieurs études ont été publiées concernant l’excitation rotationnelle de O_2 par collision avec des atomes de gaz rares, principalement l’hélium. Les premières PES pour les interactions entre O_2 et He étaient empiriques. Durant les années 1970, les expériences en chambre de collision menées par Butz *et al.* [35] et Luzzatti *et al.* [36] ont mis en évidence des oscillations dues à l’effet de gloire, dans le tracé des sections efficaces totales (*i.e.* inélastiques et élastiques) en fonction de l’énergie de collision. Ces premières études ont permis aux auteurs d’estimer la partie isotrope du potentiel d’interaction. Pour cela, ils ont supposé un potentiel sphérique, par exemple de type Lennard-Jones, dont ils ont ajusté les paramètres afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Le bon accord entre les sections efficaces intégrales obtenues à partir d’un tel potentiel sphérique empirique et celles obtenues expérimentalement a permis de conclure que l’anisotropie de la PES devait être faible.

Les expériences de faisceaux moléculaires croisés de Keil *et al.* [37] en 1979 puis de Faubel

et al. [38] en 1983 et de Beneventi *et al.* [39] en 1986 ont permis d'observer des oscillations « arc-en-ciel » dans le tracé des sections efficaces différentielles totales et inélastiques. Cela a permis aux auteurs de développer un modèle empirique prenant en compte l'anisotropie du potentiel d'interaction.

Par la suite, plusieurs études ont utilisé les résultats expérimentaux précédents pour développer leur propre surface empirique [40, 41]. Corey *et al.* [42, 43] et Orlikowski [44] ont utilisé la surface empirique de Faubel *et al.* pour calculer des sections efficaces d'excitation rotationnelle, en tenant compte du caractère de couche ouverte de la molécule de dioxygène dans son état fondamental, et donc des transitions entre structures fines.

Quatre PES *ab initio* ont été publiées pour le système $O_2 + He$. La première, publiée en 1984 par van Lenthe et Van Duijneveldt [45], surestimait l'énergie d'interaction tandis que la seconde publiée en 1986 par Jaquet et Staemmler [46] la surestimait. En 2000, Bohn [47] a calculé des sections efficaces théoriques d'excitation et de relaxation rotationnelle à partir de la surface publiée en 1996 par Cybulski *et al.*. C'est sur la plus récente, publiée en 2000 par Groenenboom et Struniewicz [48] que Lique a effectué des calculs de dynamique quantique pour déterminer la dépendance en température des constantes de vitesse d'excitation rotationnelle, en tenant compte des structures fines [1]. C'est ce dernier article qui fera référence pour l'énergie des niveaux rotationnels et donc des transitions étudiées.

Les collisions inélastiques de O_2 avec H_2 ont été beaucoup moins étudiées qu'avec He. Dans un premier temps, les interactions entre le O_2 et H_2 ont été étudiées en raison de leur importance dans les phénomènes de combustion [49, 50]. La PES *ab initio* de la molécule H_2O_2 publiée par Karkach et Osherov [51] en 1999 avait d'ailleurs pour but d'étudier les états de transition pour différentes voies de réactions telles que $O_2 + H_2 \longrightarrow 2 HO$, $H + HO_2$ ou $H_2O + O$, dont les énergies d'activation E_a/R sont respectivement de 34800, 27970 et 35540 K. Une telle surface n'est pas adaptée pour le calcul de sections efficaces d'excitation rotationnelle aux très basses énergies. En 2009, Fawzy a publié une surface afin de caractériser le complexe O_2-H_2 dans son état électronique fondamental. Cette surface n'est pas adaptée non plus aux calculs de dynamique quantique aux basses énergies car elle ne traitait que le complexe et ne prenait pas en compte les interactions à longue distance. Récemment, Kalugina *et al.* [13] ont développé une PES *ab initio* afin de pouvoir déterminer les sections efficaces d'excitation rotationnelle de O_2 par collision avec H_2 . Leurs calculs théoriques mettent en évidence des résonances aux très basses énergies de collision. L'étude expérimentale décrite dans ce chapitre va permettre de confronter les résultats théoriques à l'expérience, et constitue ainsi un test pour cette surface *ab initio* à l'état de l'art des calculs théoriques.

5.1.4 Surface d'énergie potentielle

La PES déterminée par Kalugina *et al.* [13] est basée sur la méthode du cluster couplé avec des excitations simple, double et triple [RCCSD(T)], en utilisant le logiciel MOLPRO développé par Werner *et al.* [52]. Les auteurs ont fait l'approximation des rotateurs rigides pour les molécules, et ont fixé les distances internucléaires pour les deux molécules à leurs valeurs moyennes dans l'état fondamental : $r_{\text{O}_2} = 2,297908 a_0$ et $r_{\text{H}_2} = 1,448739 a_0$. Il s'agit donc d'une PES à 4 dimensions : la distance R entre les deux centres de masse, les angles de rotation θ et θ' pour O_2 et H_2 respectivement, et l'angle dièdre ϕ (voir figure 5.3). Le choix de l'approximation des rotateurs rigides a permis un gain de temps aux auteurs dans le calcul de la surface, et cette approximation ne devrait pas avoir une grande influence dans l'étude des collisions bimoléculaires à des énergies trop faibles pour observer une excitation vibrationnelle (la constante vibrationnelle ω_e pour O_2 dans son état fondamental vaut 1580.19 cm^{-1}). La surface se caractérise par la présence d'un puits de potentiel de profondeur $-67,69 \text{ cm}^{-1}$ pour une géométrie où les deux molécules sont parallèles ($\theta = \theta' = 90^\circ$, $R = 6,19 a_0$). Ce puits de potentiel va pouvoir abriter des états liés ou quasi-liés du complexe de collision, ce qui va donner lieu à des résonances. La surface est fortement anisotrope par rapport θ (l'angle d'orientation de O_2) mais faiblement par rapport aux angles θ' et ϕ . La dynamique moléculaire est donc supposée dépendre fortement de l'état rotationnel de O_2 et faiblement de l'état rotationnel de H_2 . Enfin, les auteurs de la surface estiment que leurs méthodes de calcul sous-estiment l'énergie d'interaction d'environ 5 %, et appliquent donc un facteur d'échelle $f = 1,05$.

Au cours de ce chapitre, nous comparerons des sections efficaces expérimentales, avec des sections efficaces théoriques calculées par François Lique, de l'Université du Havre. Les calculs ont été effectués par pas de $0,05 \text{ cm}^{-1}$, avec la méthode de « close-coupling », à partir de leur PES [13].

5.2 Protocole expérimental

5.2.1 Détection de O_2

La molécule O_2 est détectée au point de croisement au moyen des transitions REMPI suivantes vers 88900 cm^{-1} (environ $112,5 \text{ nm}$) :

$$^3\Sigma_0^-, v = 2 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, v = 0$$

$$^3\Sigma_1^-, v = 2 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, v = 0$$

où l'état résonant est un état de Rydberg $3d\pi$. La technique REMPI (2+1) est utilisée pour sonder O_2 : deux photons de même longueur d'onde sont absorbés par la molécule pour atteindre l'état résonant. La transition étant aux alentours de 88900 cm^{-1} ($\sim 112,5 \text{ nm}$), il a

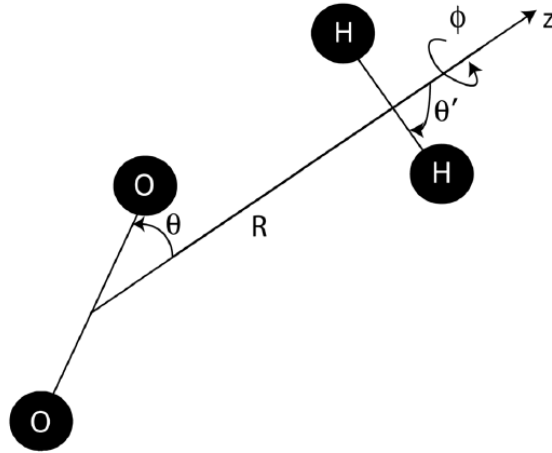


Figure 5.3 – Coordonnées de Jacobi pour le complexe $\text{O}_2\text{--H}_2$ utilisées par Kalugina *et al.* [13] pour le calcul de la PES.

donc fallu produire des photons de nombres d'ondes deux fois inférieurs, soit aux alentours de 44450 cm^{-1} ($\sim 250\text{ nm}$). Ceci est effectué grâce au montage présenté en figure 3.9 : le laser Nd :YAG pompe le laser à colorant avec un photon à 532 nm pour obtenir un photon à 615.4 nm ($\sim 16250\text{ cm}^{-1}$). Ce photon est ensuite converti à travers un cristal BBO par somme de fréquences avec un photon à 355 nm provenant du laser Nd :YAG, pour obtenir un photon à 225 nm ($\sim 44450\text{ cm}^{-1}$). Le colorant utilisé est la sulforhodamine 640.

Nous nous sommes basés sur l'étude spectroscopique effectuée par Yokelson *et al.* [53] pour identifier les transitions permettant de sonder les différents états rotationnels. Les spectres obtenus par Yokelson sont représentés en figures 5.4. Il faut noter que d'après cette étude, ces spectres correspondent à une température rotationnelle d'environ 10 K et donc ne correspondent pas à nos conditions expérimentales (nous déterminerons ultérieurement la température rotationnelle du faisceau de O_2). Les termes spectroscopiques des transitions sont notés ainsi :

$$Q_{F_a F_b}(j)$$

où F_a et F_b désignent respectivement les termes spectroscopiques de l'état supérieur et de l'état inférieur (j et Q étant les notations habituelles pour désigner le nombre quantique de rotation initial et la raie rotationnelle pour laquelle $\Delta j = 0$).

Le tableau ci-dessous récapitule les transitions utilisées pour détecter O_2 suivant son état rotationnel.

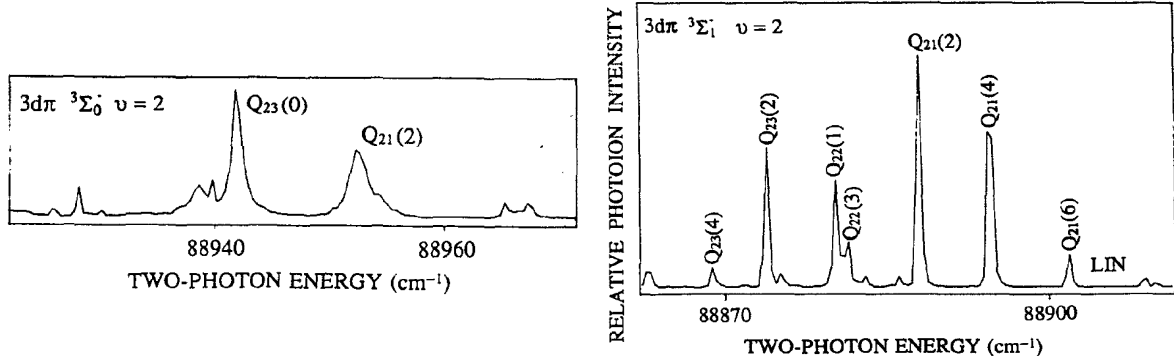


Figure 5.4 – Spectres REMPI de la molécule O_2 obtenus par Yokelson *et al.* [53].

N	j	transition	raie	nombre d'onde / cm^{-1}
1	0	${}^3\Sigma_0^-, v=2 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, v=0$	$Q_{23}(0)$	16287,3
1	2	${}^3\Sigma_1^-, v=2 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, v=0$	$Q_{21}(2)$	16260,4
1	1	${}^3\Sigma_1^-, v=2 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, v=0$	$Q_{22}(1)$	16256,5
3	2	${}^3\Sigma_1^-, v=2 \leftarrow X^3\Sigma_g^-, v=0$	$Q_{23}(2)$	16253,3

Tableau 5.1 – Tableau récapitulatif des transitions utilisées pour sonder différents états rotationnels de O_2 . Les nombres d'ondes indiqués sont ceux des photons en sortie du laser à colorant.

Choix du gaz porteur

Les collisions inélastiques entre O_2 et H_2 ont dans un premier temps été étudiées en utilisant le néon comme gaz porteur pour le faisceau de O_2 . En effet, afin d'éviter des transitions provenant d'états rotationnels autres que l'état rotationnel fondamental $N_j = 1_0$ (voir les sections 5.3.6 et 5.4.4), et donc pour mesurer autant que possible des sections efficaces purement d'état à état, il est nécessaire de refroidir rotationnellement le plus possible le faisceau de O_2 . Des études expérimentales ont montré que le néon en tant que gaz porteur est plus efficace que l'hélium pour refroidir rotationnellement un faisceau de molécules diatomiques comme N_2 ou CO [54, 55]. Le néon a donc été utilisé comme gaz porteur dans un premier temps, notamment pour l'étude de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ (voir section 5.4). Pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$, la vitesse du faisceau de O_2 avec le néon comme gaz porteur est trop faible par rapport à la vitesse du faisceau de H_2 , même avec la vanne VP2 à 300 K (voir tableau 5.6). Cette trop grande différence ne permet pas d'obtenir des énergies de collision suffisamment basses pour observer le seuil à $3,961 \text{ cm}^{-1}$. C'est pourquoi, pour l'étude de cette transition, le gaz porteur utilisé est l'hélium, ce qui permet d'obtenir une vitesse du faisceau similaire à celle du faisceau de H_2 (voir tableau 5.2) avec une température de consigne $T_{cons} = 72 \text{ K}$. La figure 5.5 compare les profils temporels obtenus au point de croisement par REMPI, dans le cas d'un mélange O_2 -Ne et d'un mélange O_2 -He. Le creux observé au centre des profils mesurés sur l'état $N_j = 1_2$ est dû au fait que lors de l'expansion supersonique, les collisions ont été plus

nombreuses au centre de l'impulsion de gaz, et donc le refroidissement rotationnel a été plus efficace. Le rapport des intensités des profils obtenus sur les états $N_j = 1_0$ et 1_2 au maximum de l'impulsion de gaz est d'environ 3,4 pour les deux mélanges. Nous pouvons donc supposer que la température rotationnelle du faisceau est la même dans les deux cas. Cependant, cette température rotationnelle ne peut pas être déterminée à partir du rapport d'intensité de signal entre les états $N_j = 1_0$ et 1_2 . En effet, l'étude de Yokelson *et al.* [53] montre que les niveaux rotationnels sont prédissoyés différemment dans l'état $^3\Sigma_0^-$ et dans l'état $^3\Sigma_1^-$, et l'intensité de leur bande présente une dépendance différente à l'énergie du faisceau laser. Les intensités observées ne sont donc pas directement reliées aux populations. Nous verrons dans la section 5.3.6 comment la température rotationnelle peut être déterminée.

La figure 5.5 montre également que l'impulsion de gaz du faisceau au niveau du point de croisement est bien plus large dans le cas du mélange O_2 -Ne que dans le cas du mélange O_2 -He. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, cela aura une incidence sur la dispersion angulaire et donc sur la dispersion des énergies de collision.

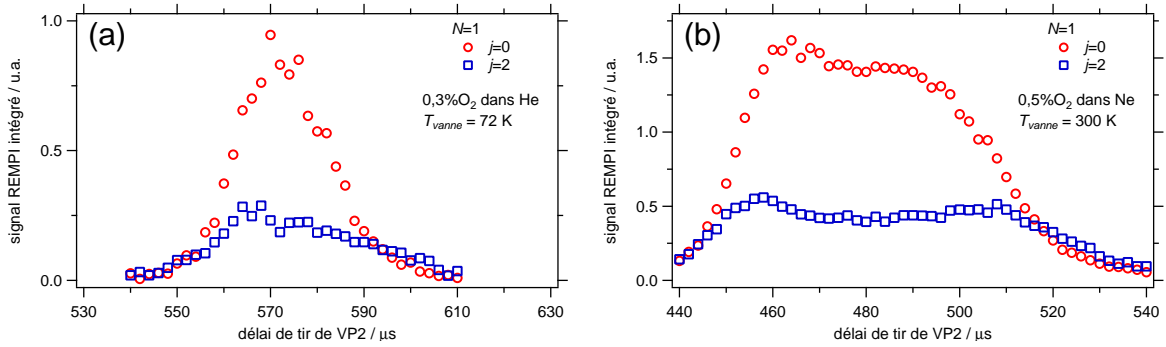


Figure 5.5 – Profils temporels au point de croisement du faisceau de O_2 en utilisant l'hélium comme gaz porteur (a) et le néon (b). Les cercles rouges correspondent à l'état $N_j = 1_0$ et les carrés bleus à l'état $N_j = 1_2$.

5.2.2 Détection de H_2

Le faisceau de H_2 est caractérisé en sondant H_2 , au point de croisement, en utilisant la transition suivante aux alentours de 99150 cm^{-1} :

$$C^1\Pi_u v = 0 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v = 0$$

Il s'agit ici de REMPI (3+1) et il faut donc produire des photons à $99150/3=33050\text{ cm}^{-1}$. Le laser Nd:YAG pompe le laser à colorant avec un photon à 532 nm pour obtenir un photon à environ 605,1 nm qui passe ensuite à travers un cristal BBO qui double sa fréquence, ce qui donne le photon final à environ 302,55 nm, soit environ 33050 cm^{-1} . Nous utilisons la raie R(0) à 605,10 nm (longueur d'onde en sortie du laser à colorant) pour sonder H_2 .

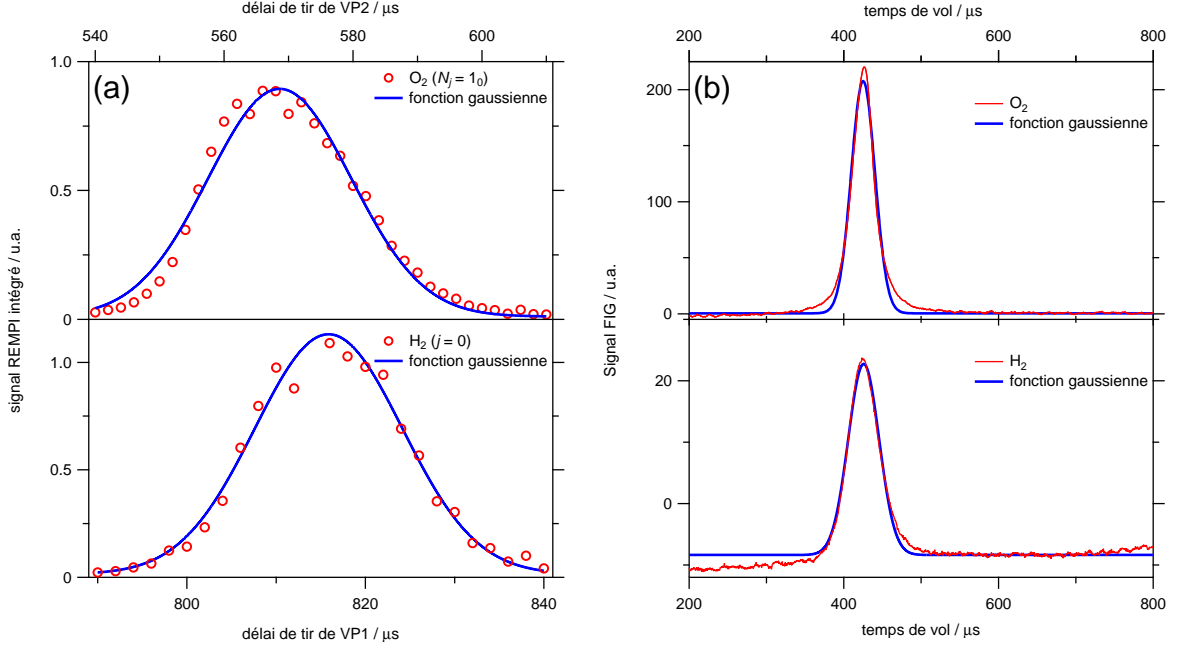


Figure 5.6 – Profils temporels des faisceaux de O_2 et de H_2 au point de croisement (a) et au niveau de la FIG (b). Les cercles rouges indiquent les points expérimentaux, et les courbes bleues sont des simulations par une fonction gaussienne.

5.3 Transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$, dont le seuil est à $3,961 \text{ cm}^{-1}$, induite par collisions avec le *para*- H_2 et le *normal*- H_2 . Il s'agit d'une transition de type $F_3 \rightarrow F_2$. Comme nous l'avons vu précédemment, cette transition est classiquement interdite selon les règles de propension établies par Alexander et Dagdigian [2]. Nous verrons par la suite quelle influence cela aura sur les résultats.

Le faisceau de dioxygène est produit par la vanne VP2 qui contient un mélange gazeux à 0,3 % de O_2 dans He. Le faisceau de H_2 produit par VP1 est pur. Les profils temporels sont déterminés au point de croisement par REMPI puis au niveau de la FIG (voir figure 5.6). Ces profils nous permettent de remonter à la vitesse et la dispersion en vitesse : ces caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 5.2.

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, ces informations vont nous permettre de déterminer :

1. Le temps moyen d'interaction entre les deux faisceaux.
2. L'écart entre l'angle moyen de collision et l'angle de consigne γ , est simulé au moyen d'un polynôme d'ordre 3. Cela permettra de connaître l'angle moyen réel de collision. Entre $12,5$ et 30° , l'écart entre l'angle moyen de collision et l'angle γ varie entre $0,55$ et $0,73^\circ$.

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	O ₂	0,3% O ₂ - 99,7% He	72	957,3	24,6	> 45	0,9	0,9
VP1	<i>para</i> -H ₂ ou <i>normal</i> -H ₂	H ₂	10	951,0	40,7	> 23	0,2	2,2

Tableau 5.2 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l’angle de divergence α .

3. L’énergie mise en jeu lors de la collision, en prenant en compte cet écart en angle.
4. La fonction de dispersion angulaire est simulée au moyen d’un polynôme d’ordre 4. *In fine*, elle servira au calcul de la fonction de dispersion des énergies de collision.
5. La fonction de dispersion des énergies de collision est représentée au moyen d’un polynôme d’ordre 4 et sera utilisée pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Nous pouvons remarquer que la variation de la dispersion des énergies est quasiment linéaire en fonction de l’énergie de collision. Ainsi, plus l’énergie de collision est basse, et meilleure est la résolution.

Ces différentes fonctions sont tracées sur la figure 5.7.

Une fois les deux faisceaux correctement caractérisés, nous pouvons à présent étudier les collisions entre O₂ et H₂. Nous étudions la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$. Nous allons donc sonder l’état $N_j = 1_1$ en fonction de l’angle de collision, grâce à la transition Q₂₂(1) à 16256,5 cm⁻¹ (en sortie du laser à colorant). Le signal mesuré grâce à cette transition a deux origines :

- l’augmentation de la population dans l’état $N_j = 1_1$ due aux collisions avec H₂. C’est ce signal, dépendant de l’angle de collision, qui nous intéresse et qui va nous permettre de déterminer les sections efficaces d’excitation rotationnelle.
- la population initiale dans l’état $N_j = 1_1$. Cette population est uniquement due aux conditions du faisceau moléculaire de O₂ et ne va donc pas dépendre de l’angle de collision.

Pour nous affranchir de la population initiale dans cet état rotationnel, nous fixons la fréquence de tir de VP1 (H₂) à 5 Hz, et celle de VP2 (O₂) à 10 Hz. Ainsi, une mesure sur deux s’effectue sans qu’il n’y ait de collisions entre les deux faisceaux moléculaires et correspond donc au signal provenant de la population initiale dans le faisceau. La méthode de traitement utilisée ici est présentée dans le tableau 3.3. Les paramètres utilisés pour les mesures sont résumés dans le tableau 5.3.

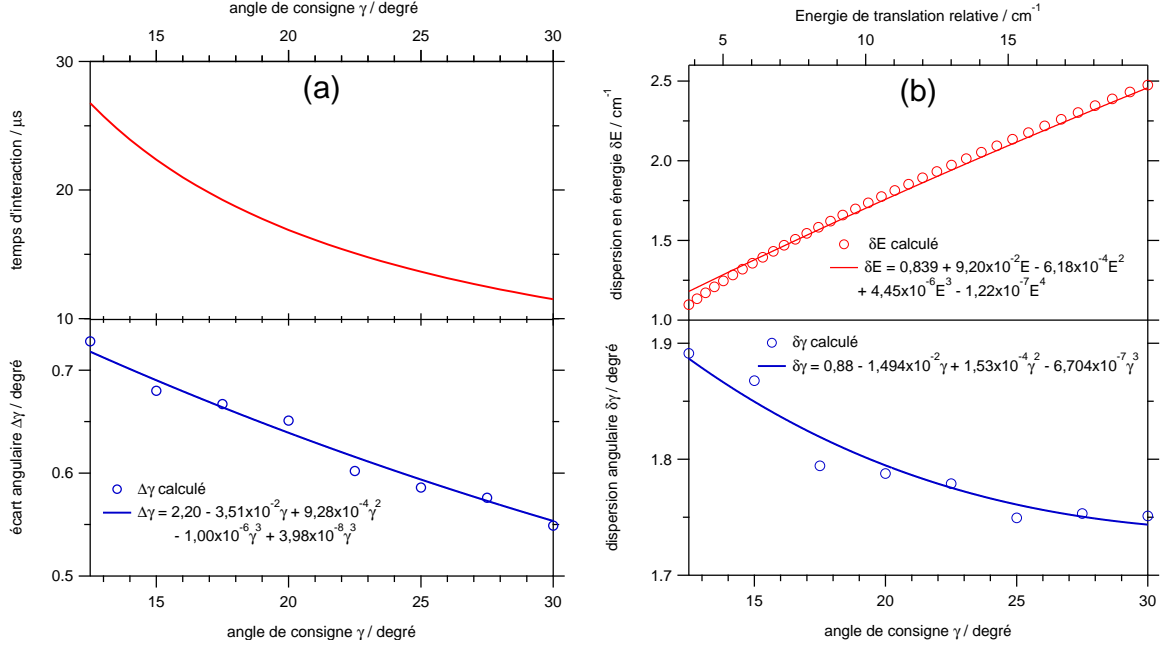


Figure 5.7 – (a) Temps d'interaction et écart angulaire. (b) Fonctions de dispersion angulaire et en énergie.

Paramètres	<i>para</i> -H ₂	<i>normal</i> -H ₂
fréquence VP1	5 Hz	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz	10 Hz
angle minimal	12,5°	12,5°
angle maximal	30°	30°
pas angulaire	0,5°	0,5°
nombre de mesures par angle	100	100
nombre de balayages	40	24
nombre total de mesures par angle	4000	2400

Tableau 5.3 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de O_2 dans l'état $N_j = 1_1$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec le *para* et le *normal*-H₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec H₂ et 50 mesures sans.

5.3.1 Collisions avec le *para*-H₂

Les 40 balayages angulaires effectués au cours de la même journée nous permettent, après avoir effectué les différentes opérations de traitement (voir chapitre 3 pour les détails), de déterminer la fonction d'excitation expérimentale pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$. Elle est obtenue entre 19,84 et 3,79 cm^{-1} , c'est-à-dire jusque sous le seuil de la transition à 3,961 cm^{-1} . La figure 5.9 montre une montée très marquée au niveau du seuil, suivie par deux pics successifs (notés (a) et (b) par la suite) centrés sur 5 et 10 cm^{-1} . Nous observons également, de façon moins évidente, un pic (noté (c)) aux alentours de 17 cm^{-1} . A partir de ce résultat, nous pouvons

tirer les premières conclusions suivantes :

1. Nous observons du signal dû à des collisions avec H_2 et nous pouvons donc en déterminer des sections efficaces. Cette transition viole ainsi les règles de transition établie par Alexander et Dagdigian [2].
2. Concernant les pics observés, nous pouvons fortement supposer qu'ils sont dus à des résonances. Cette supposition ne peut être corroborée que par comparaison avec des calculs quantiques de sections efficaces théoriques, ce qui est l'objet de la partie suivante.

5.3.2 Comparaison avec les calculs théoriques

La fonction d'excitation théorique et les différentes ondes partielles y contribuant sont représentées en figure 5.8. Elle présente 4 principaux pics de résonance entre le seuil à $3,961\text{ cm}^{-1}$ et 25 cm^{-1} . Il n'y a quasiment aucun chevauchement et la fonction d'excitation devient presque nulle entre chaque pic. De même, au-delà de 25 cm^{-1} , la fonction d'excitation devient quasiment nulle. Un tel comportement montre que cette transition, qui est classiquement interdite par les règles de propensité établies Alexander et Dagdigian [2], a lieu uniquement *via* les résonances et donc *via* un régime quantique. Au-delà de ces résonances, après 25 cm^{-1} , le caractère classiquement interdit redevient prépondérant et la transition devient très peu probable. Dans le domaine d'énergie correspondant aux résultats expérimentaux (voir figure 5.9), la fonction d'excitation théorique présente 3 pics de résonance :

1. un pic centré sur 5 cm^{-1} émanant presque exclusivement de l'onde partielle $J = 2$, où J désigne le moment angulaire total.
2. un pic centré sur 10 cm^{-1} , principalement dû à l'onde partielle $J = 3$, la contribution de l'onde partielle $J = 7$ étant négligeable.
3. un pic centré sur 17 cm^{-1} presque uniquement dû à l'onde partielle $J = 4$.

Tout comme pour les collisions entre CO et H_2 , la comparaison entre la théorie et l'expérience n'est pas immédiate, même si dans ce cas-ci, les pics expérimentaux sont facilement reconnaissables. Pour une comparaison plus adéquate, il est nécessaire de convoluer la fonction d'excitation théorique par la fonction de dispersion des énergies de collision. Après convolution, nous pouvons comparer directement la fonction d'excitation théorique convoluée et la fonction d'excitation expérimentale car elles ont à présent la même « résolution ». En traçant les deux courbes sur un même graphique (voir figure 5.9), nous pouvons constater qu'elles se superposent presque parfaitement, tant au niveau de la position des pics que de leur intensité relative. Ce très bon accord nous permet d'affirmer que :

1. Les trois pics observés sont bien dus à des résonances. Il s'agit seulement de la deuxième observation de résonances pour un processus bimoléculaire, avec un bien meilleur accord que dans le cas des collisions entre CO et H_2 .

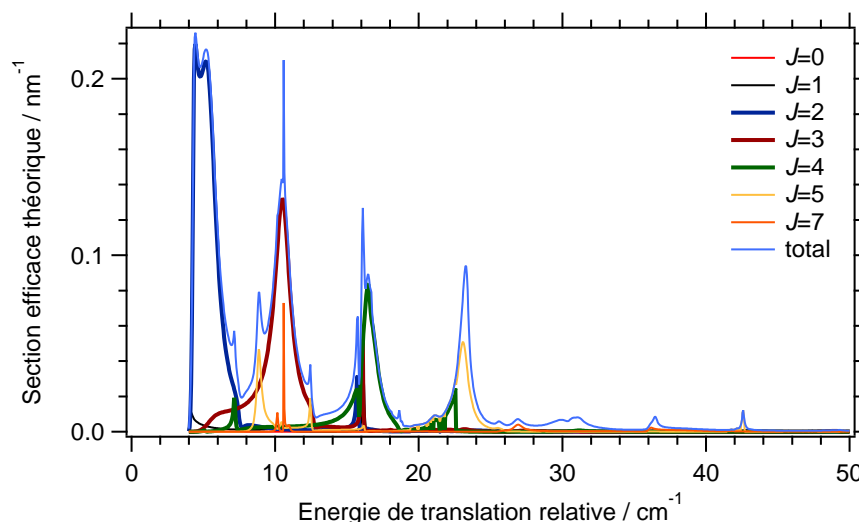


Figure 5.8 – Fonction d’excitation théorique et ondes partielles calculées par l’équipe de théoriciens de l’Université du Havre, pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les sections efficaces sont calculées à partir de la PES modifiée ($f = 1,05$).

2. Les ondes partielles associées aux moments angulaires totaux $J = 2, 3$, et 4 sont observées individuellement, ce qui n’a été rendu possible que par la complémentarité d’une expérience réalisée à de très basses énergies de collision, et d’une transition rotationnelle classiquement interdite, et se produisant uniquement dans un régime quantique pur *via* des résonances.
3. Les calculs quantiques effectués sur la PES permettent de reproduire avec une grande précision les résultats expérimentaux, quand un facteur d’échelle $f = 1,05$ lui est appliqué.

A présent, un certain nombre de questions restent malgré tout en suspens :

- Quelle est l’allure de la fonction d’excitation théorique si les calculs sont cette fois-ci effectués sur la surface originale, et non la surface modifiée ? Ou si le facteur d’échelle est différent ? Comme nous l’avons vu pour les collisions entre CO et H₂, la position des résonances peut dépendre fortement de la PES utilisée, et il est donc intéressant de regarder l’influence de ce facteur d’échelle.
- Nous avons étudié les collisions avec le *para*-H₂. Quelle est l’influence de l’état rotationnel de H₂ sur la dynamique d’excitation rotationnelle de O₂ ?
- De quel type de résonance s’agit-il ? A quels états du complexe O₂–H₂ sont-elles associées ?
- Quelle influence la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$ peut-elle avoir sur les résultats ?

Les parties suivantes vont permettre de répondre à ces questions.

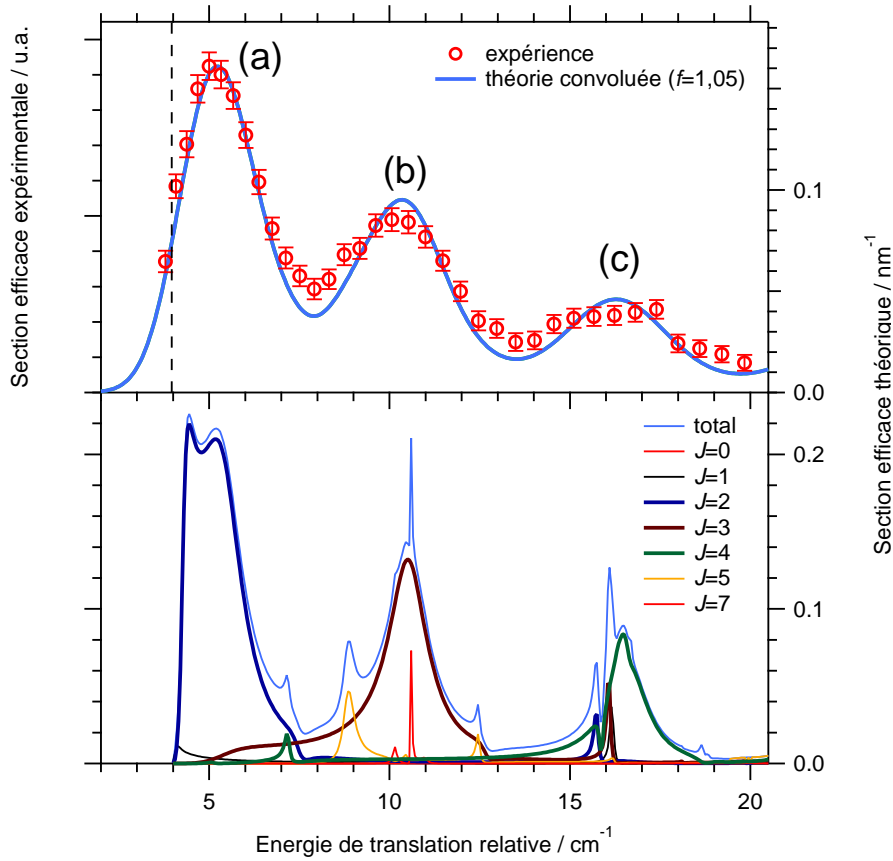


Figure 5.9 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique convoluée par la fonction de dispersion des énergies de collision, pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les sections efficaces sont calculées à partir de la PES modifiée ($f = 1,05$).

5.3.3 Influence du facteur d’échelle appliqué à la surface d’énergie potentielle

Afin de déterminer l’influence de la PES sur la position des résonances, les sections efficaces théoriques ont de nouveau été calculées, mais cette fois-ci sur la surface originale d’une part ($f = 1$), et sur la surface modifiée d’un facteur $f = 1,1$ d’autre part (voir figure 5.10). Pour $f = 1$, le comportement général de la fonction convoluée est similaire à celui de la fonction avec $f = 1,05$, tant au niveau de l’espacement entre les trois pics de résonance compris entre 4 et 20 cm⁻¹ qu’au niveau de leur intensité relative. En revanche, ces trois pics sont décalés d’environ 1,5 cm⁻¹ par rapport aux trois pics expérimentaux. La différence est encore plus importante lorsqu’un facteur $f = 1,1$ est appliqué à la PES : le décalage en énergie est encore plus important, et un nouveau pic est présent juste au-dessus du seuil. Sans facteur d’échelle ou avec un facteur différent de 1,05, la profondeur du puits de potentiel attractif est différente, et les niveaux d’énergie des états liés ou quasi-liés du complexe sont différentes, ce qui modifie la position des pics de résonance théoriques. Ces résultats confirment la supposition des auteurs

d'une sous-estimation d'environ 5 % de l'énergie d'interaction.

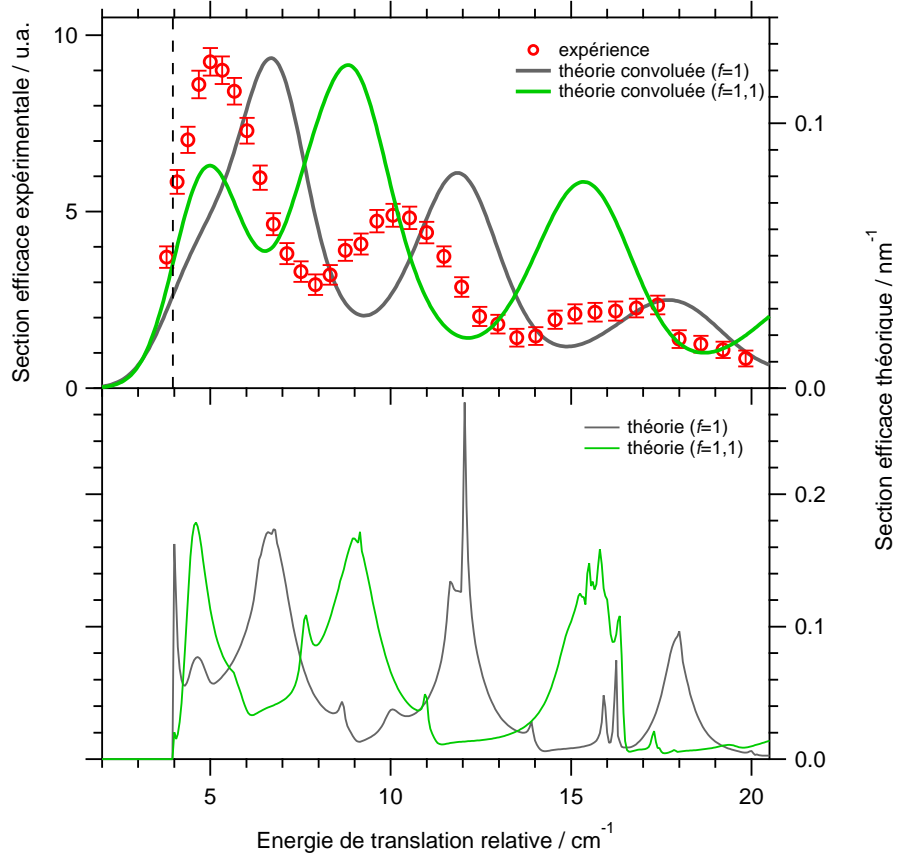


Figure 5.10 – Comparaison de la fonction d'excitation expérimentale avec la fonction d'excitation théorique non convoluée et convoluée, pour des facteurs d'échelle $f = 1$ et $f = 1, 1$.

5.3.4 Collisions avec le *normal*-H₂

Les calculs quantiques effectués auparavant par les auteurs de la surface [13] montrent que la dynamique d'excitation rotationnelle de O₂ est quasiment la même, que ce soit dans le cas des collisions avec le *para*-H₂ ou l'*ortho*-H₂. Les auteurs expliquent ce comportement par la faible anisotropie de la surface en regard de l'orientation de la molécule H₂ (*via* les angles θ' et ϕ) : la dynamique sur cette surface dépend donc peu de l'état rotationnel de H₂. Nous ne pouvons pas étudier « purement » les collisions entre O₂ et *ortho*-H₂ mais nous avons étudié les collisions entre O₂ et *normal*-H₂, pour lequel le rapport des populations sous la forme *ortho* par rapport à la forme *para* est de 3. Les deux fonctions d'excitation expérimentales correspondantes sont comparées en figure 5.11. Aucune différence notable n'est à observer, ce qui confirme les prédictions théoriques.

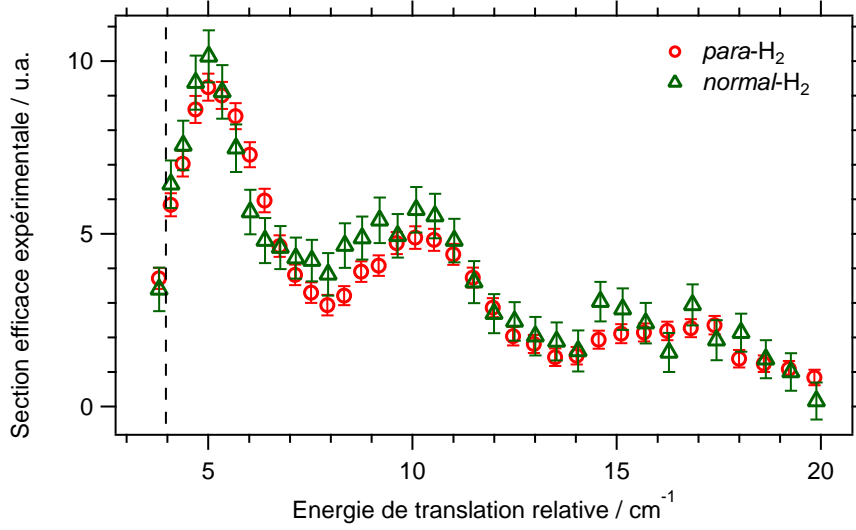


Figure 5.11 – Comparaison des fonctions d’excitation expérimentales pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ induite par collisions avec le *para*-H₂ en rouge, et le *normal*-H₂ en vert.

5.3.5 Résonances et états liés ou quasi-liés du complexe de collision

Comme nous l’avons vu au chapitre 2, les résonances sont dues à des états liés ou quasi-liés du complexe de collision. Dans cette partie, nous allons approfondir notre étude des pics observés dans la fonction d’excitation : nous allons définir s’il s’agit de résonances de forme, associées à des états quasi-liés du complexe de collision, et piégés derrière la barrière centrifuge, ou de résonances de Feshbach, associées à des états liés d’un canal fermé du complexe de collision. Les potentiels adiabatiques effectifs ont été calculés par le groupe de François Lique : la dimensionnalité de la PES a été réduite à la seule dépendance de l’énergie d’interaction envers la distance R , en tenant compte de l’énergie centrifuge. A partir de ces courbes de potentiels à une dimension, les niveaux rotationnels du complexe de collision ont été déterminés. Ces niveaux sont désignés par les nombres quantiques $\{N, j, l\}$, où N et j désignent respectivement le moment angulaire nucléaire et le moment angulaire total de O₂ et l désigne le moment angulaire orbital de collision. Comme le montre la figure 5.12, la courbe de potentiel effectif correspondant à $J = 2$ et corrélant avec le canal H₂($j=0$)+O₂($N_j=1_1$), supporte un état quasi-lié du complexe $\{1,1,1\}$ à $E_{111} = 4,36 \text{ cm}^{-1}$. Bien que l’énergie de cet état soit au-dessus de la valeur asymptotique de la limite de dissociation $E_{11} = 3,961 \text{ cm}^{-1}$, il est piégé derrière la barrière centrifuge. Quand l’énergie de translation relative des deux molécules atteint l’énergie de cet état, l’effet tunnel à travers cette barrière centrifuge va donner lieu à une résonance de forme. La courbe de potentiel $J = 3$ corrélant avec le canal H₂($j=0$)+O₂($N_j=3_4$) ($E_{34} = 16,387 \text{ cm}^{-1}$) supporte un état lié $\{3,4,4\}$ à $E_{34} = 6,19 \text{ cm}^{-1}$. A cette énergie, le canal H₂($j=0$)+O₂($N_j=3_4$) est un canal asymptotiquement fermé, mais quand les molécules sont distantes de moins de $9 a_0$, elles vont temporairement être piégées dans cet état du complexe, avant de se dissocier dans le canal H₂ + O₂($N_j=1_1$), donnant lieu à une résonance de Feshbach. Ainsi, après analyse de ces deux

courbes de potentiels et des états lié et quasi-lié qu'elles supportent, nous pouvons conclure que le pic (a), centré sur 5 cm^{-1} , est une association d'une résonance de Feshbach à $6,19 \text{ cm}^{-1}$ et d'une résonance de forme à $4,36 \text{ cm}^{-1}$. La courbe de potentiel corrélant à $\text{H}_2(j=0)+\text{O}_2(N_j=3_4)$ et correspondant à $J = 3$ supporte un état lié du complexe de collision $\{347\}$ à $E_{347} = 10,94 \text{ cm}^{-1}$ et va donc donner lieu à une résonance de Feshbach, responsable du pic (b) centré en 10 cm^{-1} .

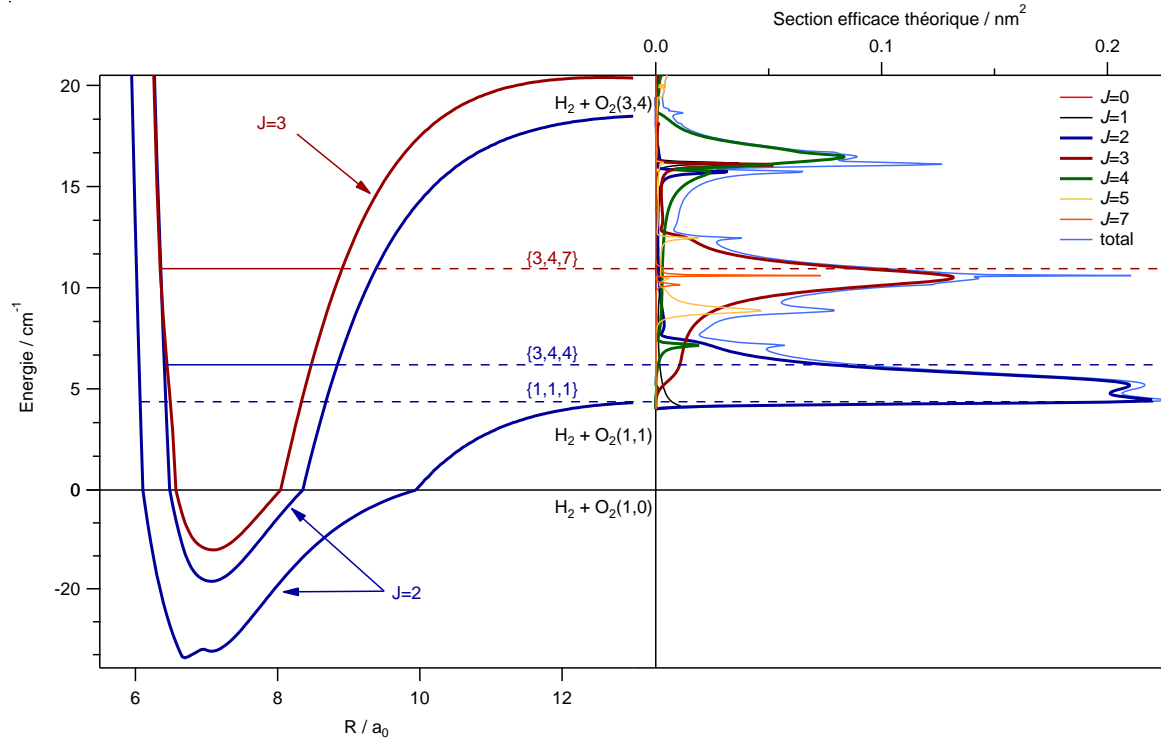


Figure 5.12 – Courbes de potentiel adiabatique effectif correspondant aux moment angulaires totaux $J = 2$ et $J = 3$ et corrélant vers $\text{H}_2(j=0)+\text{O}_2(N_j=1_1)$ et $\text{H}_2(j=0)+\text{O}_2(N_j=3_4)$. Pour plus de lisibilité, les énergies négatives sont tracées avec une échelle différente. Les états liés sont représentés en traits pleins, et les états quasi-liés en tirets.

La figure 5.13 montre que :

- la courbe $J = 4$ corrélant vers le canal $\text{H}_2(j=0)+\text{O}_2(N_j=3_2)$ ($E_{32} = 16,252 \text{ cm}^{-1}$) supporte les états quasi-liés $\{3,2,2\}$ à $E_{322} = 16,6 \text{ cm}^{-1}$ et $\{3,2,6\}$ à $E_{326} = 16,76 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que l'état lié $\{3,2,4\}$ à $E_{324} = 15,94 \text{ cm}^{-1}$;
- la courbe $J = 4$ corrélant vers $\text{H}_2(j=0)+\text{O}_2(N_j=3_3)$ ($E_{33} = 18,337 \text{ cm}^{-1}$) supporte un état lié $\{3,3,6\}$ à $E_{336} = 16,76 \text{ cm}^{-1}$.
- la courbe $J = 4$ corrélant vers $\text{H}_2(j=0)+\text{O}_2(N_j=3_4)$ ($E_{34} = 16,387 \text{ cm}^{-1}$) supporte un état quasi-lié $\{3,4,4\}$ à $E_{344} = 17,1 \text{ cm}^{-1}$, ainsi qu'un état lié $\{3,4,8\}$ à $E_{348} = 15,3 \text{ cm}^{-1}$.

Le pic (c), majoritairement lié à l'onde partielle $J = 4$, est donc dû à des résonances de Feshbach résultant de la présence de 6 états liés ou quasi-liés du complexe de collision.

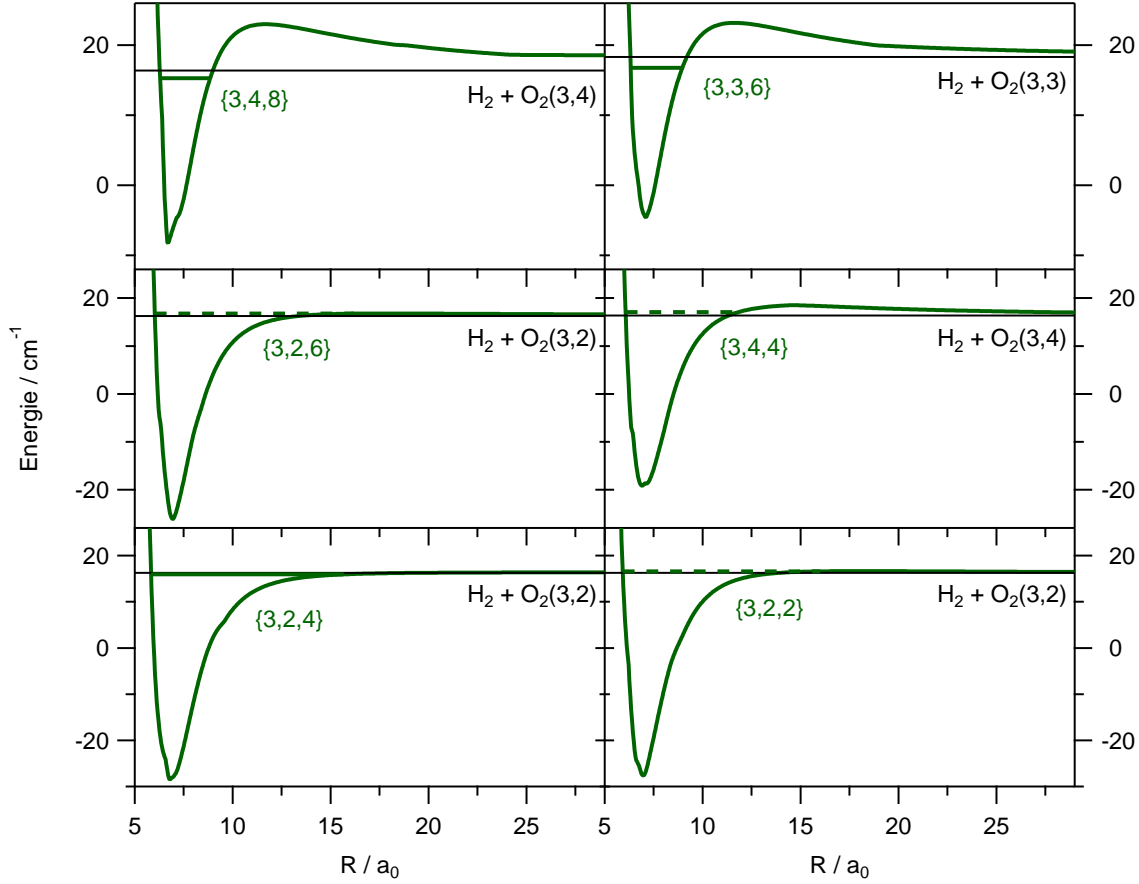


Figure 5.13 – Courbes de potentiel adiabatique effectif correspondant aux moment angulaire total $J = 4$ et corrélant vers $\text{H}_2(j=0) + \text{O}_2(N_j=3_2)$, $\text{H}_2(j=0) + \text{O}_2(N_j=3_3)$ et $\text{H}_2(j=0) + \text{O}_2(N_j=3_4)$. Les états liés sont représentés en traits pleins, et les états quasi-liés en tirets.

5.3.6 Influence de la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$

Lors d'une collision entre O_2 et H_2 , nous avons vu précédemment que l'énergie de collision pouvait être transférée en énergie de rotation de O_2 pour faire passer la molécule de l'état rotationnel fondamental $N = 1_0$ vers l'état rotationnel excité $N_j = 1_1$. Cependant, à ces énergies de collision, une autre transition peut également se produire. En effet, comme nous l'avons vu, le faisceau de O_2 n'est pas dans un état rotationnel pur : bien qu'une grande majorité des molécules soit dans l'état $N_j = 1_0$, une partie des molécules se trouve dans l'état $N_j = 1_2$. Par collision avec H_2 , les molécules dans cet état vont elles aussi pouvoir être excitées rotationnellement vers l'état $N_j = 1_1$. Or, dans notre expérience, nous pouvons discriminer les molécules initialement dans cet état dans le faisceau avant toute collision, mais nous ne pouvons pas déterminer si les molécules dans l'état $N_j = 1_1$ après collisions avec H_2 étaient initialement dans l'état $N_j = 1_0$ ou $N_j = 1_2$. Le signal mesuré peut donc être dû à la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$ dont le seuil est à $1,877 \text{ cm}^{-1}$. Cette transition étant énergétiquement permise avant la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$, nous

ne mesurons pas « purement » des sections efficaces d'excitation rotationnelle d'état à état. Nous allons cependant voir que la contribution de cette transition est faible, et que cette transition va même pouvoir nous permettre d'estimer la population rotationnelle initiale dans le faisceau de O_2 . Comme nous l'avons vu dans la figure 5.8, au-delà de 25 cm^{-1} , la fonction d'excitation devient quasiment nulle. En revanche, la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$ présente un comportement différent (voir figure 5.14). La fonction d'excitation théorique pour cette transition présente un régime de résonance entre le seuil à $1,877\text{ cm}^{-1}$ et 25 cm^{-1} . En revanche, au-delà de 25 cm^{-1} , la fonction d'excitation ne s'annule pas et reste quasiment constante, avec une valeur d'environ $0,03\text{ nm}^2$. Nous avons donc effectué des mesures à plus haute énergie de collision, en utilisant des angles de collision plus élevés, afin d'observer le comportement des sections efficaces intégrales au-delà de 25 cm^{-1} .

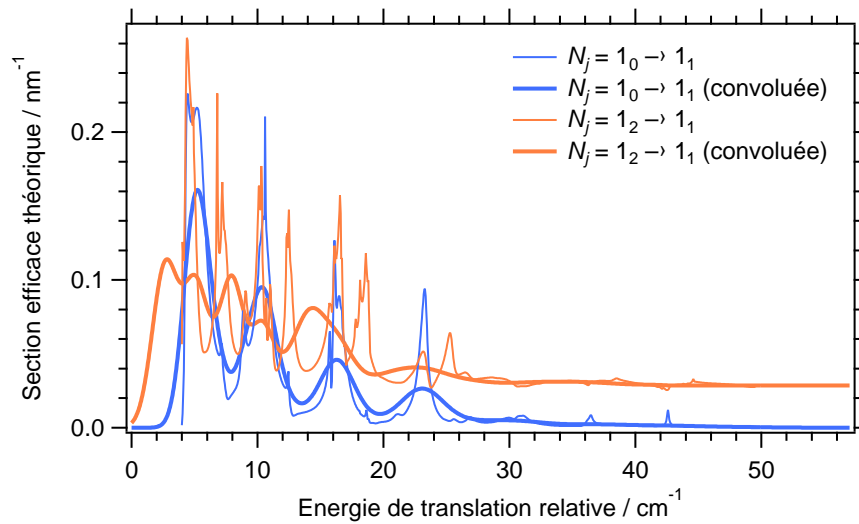


Figure 5.14 – Fonctions d'excitation pour les transitions $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ (en bleu) et $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$ (en orange). Les traits pleins correspondent aux fonctions d'excitation convoluées par la fonction de dispersion des énergies de collision.

Les paramètres expérimentaux utilisés pour ces mesures sont indiqués dans les tableaux 5.4 et 5.5. Les résultats sont présentés en figure 5.15 sous forme de triangles roses. Les deux jeux de données expérimentales (cercles rouges et triangles roses) sont tracés sur la même échelle en optimisant leur superposition graphique pour les points à $4,5$ et $12,3\text{ cm}^{-1}$. Nous obtenons deux points au-delà de 25 cm^{-1} : si nous observons uniquement la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$, ces deux valeurs sont alors censées être nulles. La valeur obtenue à $38,7\text{ cm}^{-1}$ n'est pas nulle, mais le zéro est inclus dans la barre d'erreur. Le point à $56,5\text{ cm}^{-1}$ est très proche de zéro. Nous cherchons à présent à savoir quel ratio des deux fonctions d'excitation théorique permettrait de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. La figure 5.15 montre qu'une pondération de 85% de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ et 15% de la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$ permet de mieux reproduire les trois pics de résonance observés, en particulier au niveau du creux entre chaque pic. Au-delà de 25 cm^{-1} , la fonction d'excitation pondérée permet de bien représenter le point à $38,7\text{ cm}^{-1}$

mais est une valeur maximale pour que le point à $56,5 \text{ cm}^{-1}$ inclut la section efficace théorique dans sa barre d'erreur. Une valeur supérieure à 15 % excluerait la fonction d'excitation théorique de la barre d'erreur de ce dernier point. En supposant un équilibre thermodynamique des niveaux rotationnels, une population à 85 % dans l'état $N_j = 1_0$ et à 15 % dans l'état $N_j = 1_2$ équivaut à une distribution de Boltzmann à $T_{rot}=0,9 \text{ K}$, qui est cohérent avec la température translationnelle du faisceau. Cette estimation de la température rotationnelle permet d'estimer une population dans l'état $N_j = 1_1$ de l'ordre de 0,5 %. Néanmoins, la prise en compte de la transition à partir de l'état $N_j = 1_2$ a une influence somme toute réduite sur les résultats : la fonction d'excitation pondérée des deux transitions n'est pas très différente de celle correspondant uniquement à la transition à partir de l'état $N_j = 1_0$. Ceci nous permet d'affirmer que les sections efficaces que nous avons déterminées expérimentalement correspondent bien à des sections efficaces d'état à état.

Paramètres	<i>normal</i> -H ₂
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	14°
angle maximal	54°
pas angulaire	20
nombre de mesures par angle	500
nombre de balayages	5
nombre total de mesures par angle	2500

Tableau 5.4 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de O₂ dans l'état $N_j = 1_1$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec le *normal*-H₂. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec H₂ et 50 mesures sans.

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	O ₂	0,4% O ₂ - ~25% He - ~75% Ne	300	892,8	27,1	> 33	1,4	0,9
VP1	<i>normal</i> -H ₂	H ₂	10	951,0	40,7	> 23	0,2	2,2

Tableau 5.5 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l'angle de divergence α .

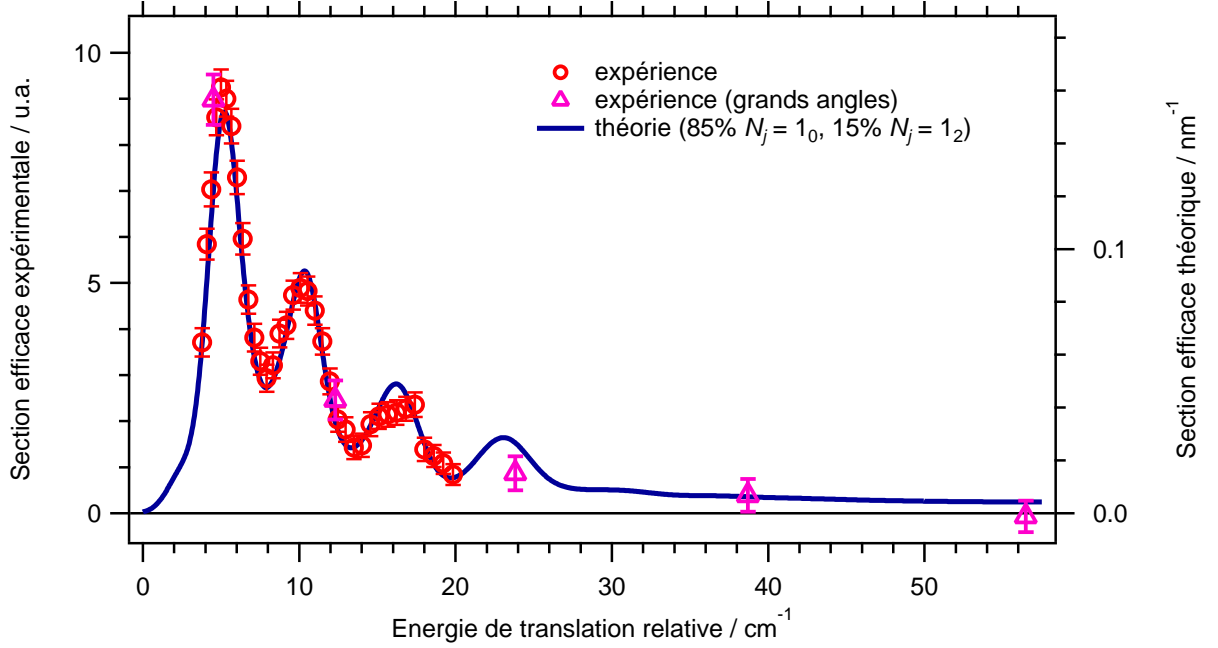


Figure 5.15 – Comparaison entre la fonction d’excitation expérimentale et une fonction d’excitation théorique pondérée avec 85 % de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ et 15 % de la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$.

5.4 Transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$

5.4.1 Résultats expérimentaux pour les collisions avec le *normal*-H₂

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ dont le seuil est à 16,252 cm⁻¹ induite par collisions avec le *normal*-H₂. Il s’agit d’une transition de type $F_3 \rightarrow F_3$, qui est donc autorisée par les règles de propension établies par Alexander et Dagdigian [2]. Dans cette étude, le gaz porteur utilisé est le néon. Le profil temporel au niveau du point de croisement, déterminé par REMPI, est tracé en figure 5.16. Cette figure montre qu’une fonction gaussienne ne parvient pas à reproduire correctement le profil. Celui-ci est donc simulé au moyen d’une fonction somme de deux gaussiennes, de la forme :

$$f(t) = A + B \exp\left(-\frac{(t - t_1)^2}{hwe_1}\right) + C \exp\left(-\frac{(t - t_2)^2}{hwe_2}\right)$$

La valeur utilisée pour le calcul de la vitesse est la moyenne des deux valeurs t_1 et t_2 . Le profil temporel au niveau de la FIG est lui aussi tracé en figure 5.16. Les caractéristiques du faisceau obtenues à partir de ces profils sont récapitulés dans le tableau 5.6. Même si le gaz porteur utilisé ici est le néon, nous pouvons supposer que la température rotationnelle de O₂ est similaire à celle obtenue dans le cas où le gaz porteur est l’hélium. Le température translationnelle est ici estimée à 1,3 K, et nous pouvons donc supposer une température rotationnelle proche de 1 K. Les populations initiales des molécules O₂ dans les états $N_j = 1_0, 1_1$ et 1_2 sont donc supposées être du même ordre de grandeur.

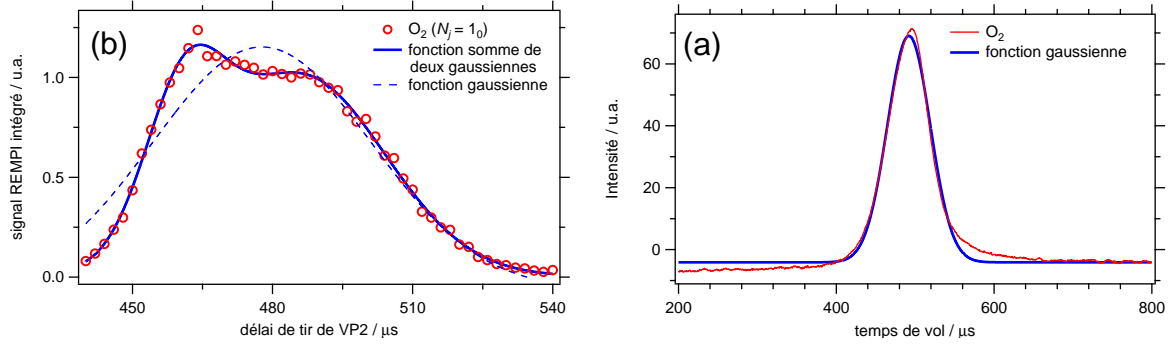


Figure 5.16 – A gauche : profil temporel du faisceau de O_2 mesuré par REMPI sur l'état $N_j = 1_0$ au niveau du point de croisement (à gauche). Les cercles rouges indiquent les points expérimentaux, la courbe bleue une simulation par une fonction somme de deux gaussiennes et la courbe en tirets bleus une simulation par une fonction gaussienne. A droite : profil temporel du faisceau au niveau de la FIG. La courbe rouge est la courbe expérimentale, et la bleue est une simulation par une fonction gaussienne.

Vanne	Espèce	Mélange gazeux	T_{cons} / K	v / m s ⁻¹	δv / m s ⁻¹	S	T_{trans} / K	α / degré
VP2	O_2	0,5% O_2 - 99,5% Ne	300	803,3	25,8	> 31	1,3	0,9
VP1	<i>normal</i> - H_2	H_2	10	951,0	40,7	> 23	0,2	2,2

Tableau 5.6 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux faisceaux moléculaires : le mélange utilisé, la température T_{cons} de consigne de la vanne, la vitesse v , la dispersion des vitesses δv , le « speed ratio » S , la température translationnelle T_{trans} et l'angle de divergence α .

Les paramètres des deux faisceaux nous permettent de déterminer le temps moyen d'interaction, l'écart entre l'angle moyen de collision et l'angle de consigne γ , la fonction de dispersion angulaire, puis la fonction de dispersion des énergies de collision. Ces fonctions sont représentées dans la figure 5.17.

Nous étudions dans cette partie la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$. Nous sondons donc la population dans l'état $N_j = 3_2$ en fonction de l'angle de collision γ , grâce à la transition REMPI $Q_{23}(2)$ à $16253,3 \text{ cm}^{-1}$. Une fois encore, une partie du signal mesuré est dû à la population initiale dans cet état dans le faisceau, et c'est pourquoi la fréquence de VP1 utilisée est 5 Hz. Les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau 5.7.

Après 19 balayages angulaires et après avoir effectué les opérations adéquates (voir chapitre 3 pour les détails), nous obtenons la fonction d'excitation expérimentale, tracée en figure 5.18, entre $37,8$ et $11,4 \text{ cm}^{-1}$, soit jusque sous le seuil de la transition à $16,252 \text{ cm}^{-1}$. Les sections efficaces sont proches de 0 jusqu'à environ $13,5 \text{ cm}^{-1}$ puis augmentent fortement. Un « épaulement » est présent vers 20 cm^{-1} , suivi de deux pics : l'un centré vers 24 cm^{-1} , et l'autre sur 31 cm^{-1} . Cette figure montre également, sous forme de tirets verticaux, les seuils énergétiques pour les trois transitions pouvant être responsables du signal obtenu par collision avec H_2 . Ces

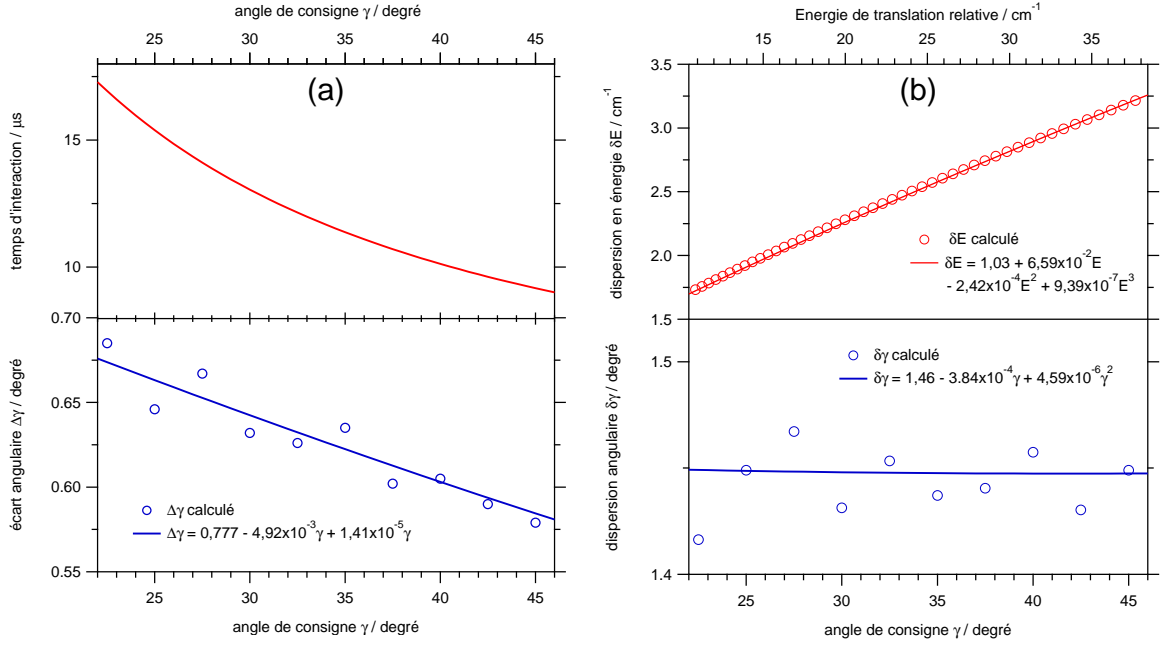


Figure 5.17 – (a) Temps d'interaction et écart angulaire. (b) Fonctions de dispersion angulaire et en énergie.

Paramètres	<i>normal-H₂</i>
fréquence VP1	5 Hz
fréquence VP2	10 Hz
angle minimal	22,5°
angle maximal	45°
pas angulaire	0,5°
nombre de mesures par angle	100
nombre de balayages	19
nombre total de mesures par angle	1900

Tableau 5.7 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la mesure du signal de O_2 dans l'état $N_j = 3_2$ en fonction de l'angle de consigne γ , pour les collisions avec le *normal-H₂*. A noter qu'il s'agit ici du nombre total de mesures par angle et par balayage : soit 50 mesures avec collisions avec H_2 et 50 mesures sans.

trois transitions sont :

1. $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ dont le seuil est à 16,252 cm^{-1} .
2. $N_j = 1_2 \rightarrow 3_2$ dont le seuil est à 14,168 cm^{-1} .
3. $N_j = 1_1 \rightarrow 3_2$ dont le seuil est à 12,291 cm^{-1} .

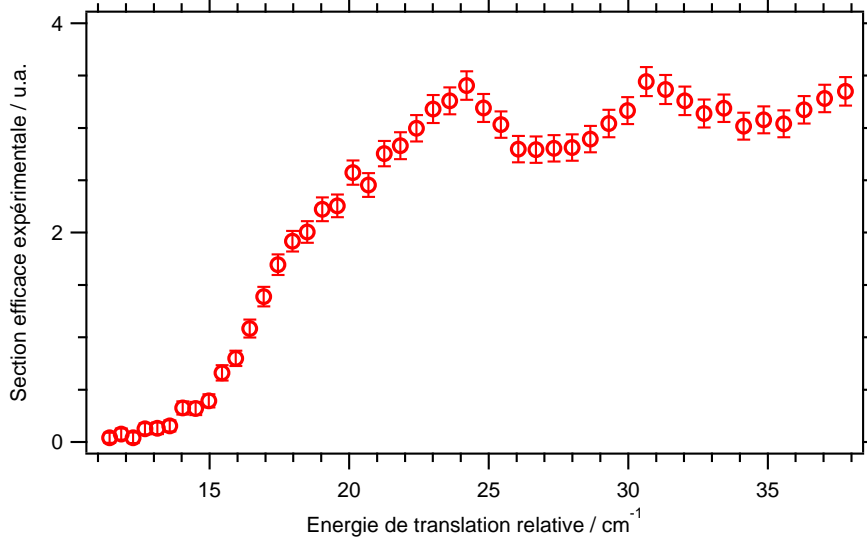


Figure 5.18 – Fonction d’excitation expérimentale obtenue pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ induite par collisions avec le *para*-H₂.

5.4.2 Comparaison avec les calculs théoriques

Les fonctions d’excitation théoriques pour ces trois transitions sont tracées en figure 5.19. Les sections efficaces théoriques ont ici été obtenues à partir de la surface modifiée d’un facteur $f = 1,05$. Contrairement à la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ interdite classiquement, le caractère autorisé (classiquement) de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ se traduit dans la forme de sa fonction d’excitation : les pics de résonance sont dus au caractère quantique de la transition, et le « fond continu » entre chaque pic est dû à son caractère classique. Les sections efficaces pour la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 3_2$ sont plus faibles d’un facteur proche de 4. La contribution de cette transition est donc supposée être faible. Concernant la transition $N_j = 1_1 \rightarrow 3_2$, les sections efficaces sont à peine plus faibles que pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$. Cette transition étant énergétiquement possible dès $12,291 \text{ cm}^{-1}$, une population importante dans l’état $N_j = 1_1$ aurait pour conséquence un signal observé important avant $16,252 \text{ cm}^{-1}$. Or, le signal observé est quasiment nul entre $12,291$ et $14,168 \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat est en adéquation avec une température rotationnelle de l’ordre de 1 K , où la population dans l’état $N_j = 1_1$ est inférieure à 1% .

Dans un premier temps, nous allons comparer la fonction d’excitation expérimentale avec une fonction d’excitation théorique correspondant uniquement à la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$. La figure 5.20 montre la comparaison entre ces deux fonctions, après convolution de la fonction théorique par la fonction de dispersion des énergies de collision. L’accord global est très bon : la position des deux pics expérimentaux, leur intensité relative, ainsi que la forme de l’épaule sont globalement bien reproduits par la théorie, ce qui confirme encore une fois que les deux pics observés sont dus à des résonances.

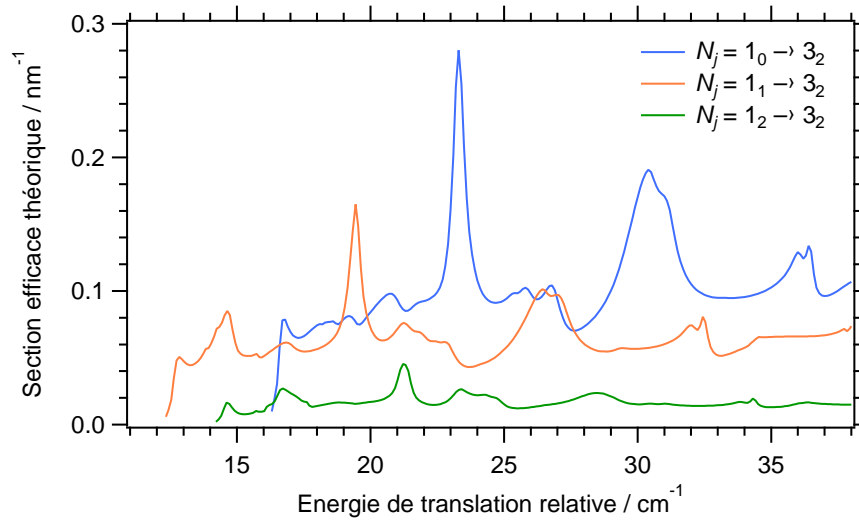


Figure 5.19 – Fonctions d’excitation pour les transitions $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ (en bleu), $N_j = 1_1 \rightarrow 3_2$ (en orange) et $N_j = 1_2 \rightarrow 3_2$ (en vert). Les traits pleins correspondent aux fonctions d’excitation convoluées par la fonction de dispersion des énergies de collision.

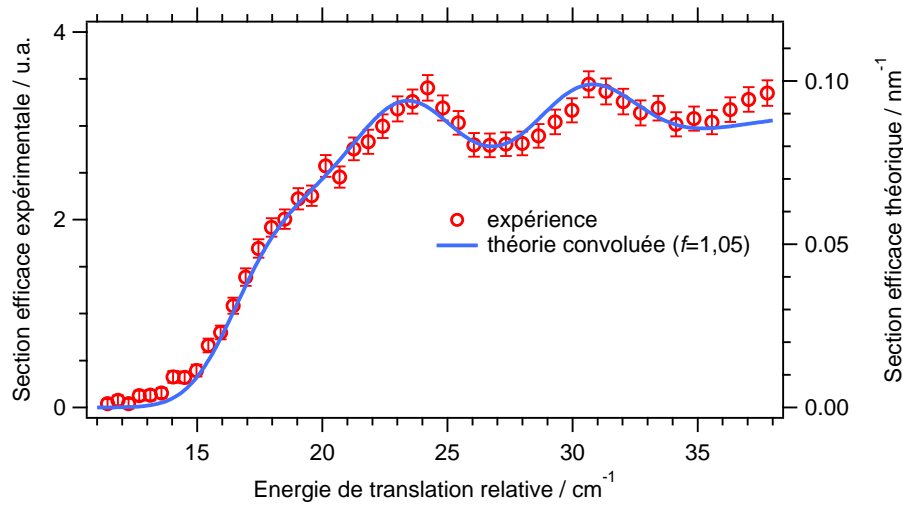


Figure 5.20 – Comparaison de la fonction d’excitation expérimentale avec la fonction d’excitation théorique convoluée par la fonction de dispersion des énergies de collision, pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ induite par collisions avec le *para*-H₂. Les sections efficaces sont calculées à partir de la PES modifiée ($f = 1,05$).

5.4.3 Influence du facteur d’échelle appliqué à la surface d’énergie potentielle

Comme nous l’avons vu dans le cas de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$, la PES utilisée pour le calcul des sections efficaces théoriques a une influence primordiale sur la position et l’intensité des pics de résonance. Les pics de résonance pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ étant moins résolus du fait de son caractère autorisé, il est intéressant de vérifier si l’influence du facteur d’échelle

appliqué à la surface est aussi grande. La fonction d'excitation a de nouveau été calculée, mais cette fois-ci à partir de la PES originale ($f = 1$). Après convolution par la fonction de dispersion des énergies de collision, elle est comparée à la fonction d'excitation expérimentale. La figure 5.21 montre que la surface originale ne parvient pas à reproduire correctement les résultats expérimentaux. Comme pour la transition précédemment étudiée, le comportement général de la fonction d'excitation théorique est similaire à l'expérience : un épaulement est observé, ainsi que deux pics de résonance. Cependant, elle est décalée d'environ 1 cm^{-1} par rapport à l'expérience : la surface originale ne permet donc pas une détermination correcte des niveaux d'énergie du complexe de collision.

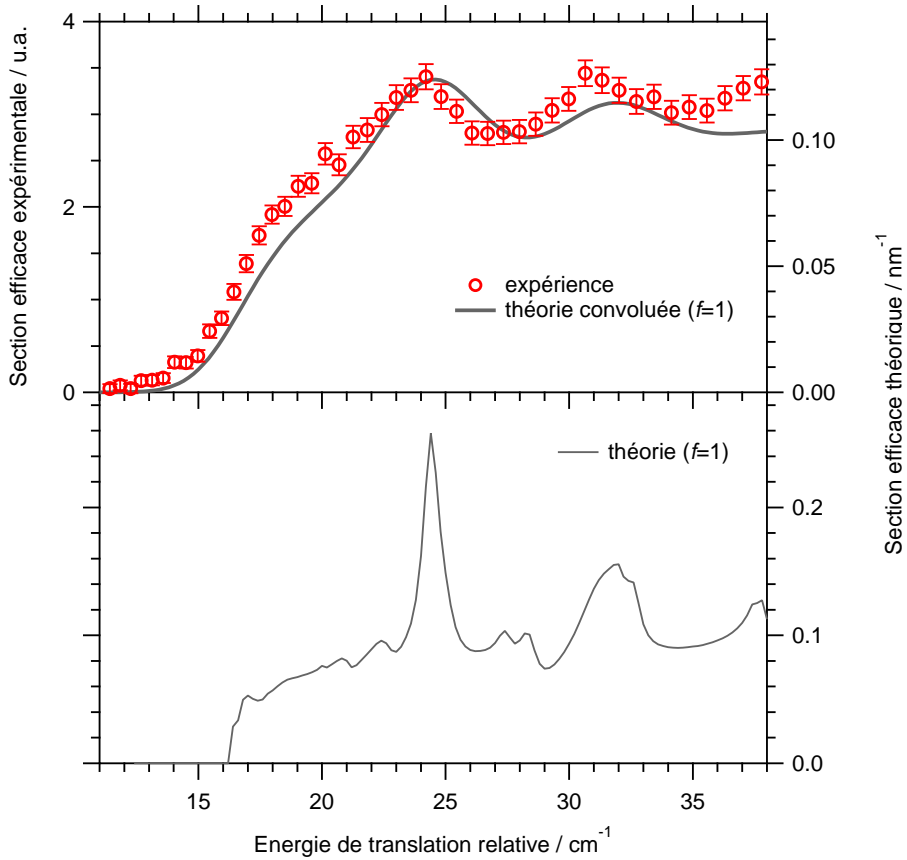


Figure 5.21 – Comparaison de la fonction d'excitation expérimentale avec la fonction d'excitation théorique convoluée par la fonction de dispersion des énergies de collision, pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ induite par collisions avec le *normal*-H₂. Les sections efficaces sont calculées à partir de la PES originale ($f = 1$).

5.4.4 Influence des transitions $N_j = 1_2 \rightarrow 3_2$ et $N_j = 1_1 \rightarrow 3_2$

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des deux autres transitions définies précédemment, et dont le seuil énergétique est plus bas que pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$. Nous supposons que la température rotationnelle du faisceau de O₂ est $T_{rot} = 1,0 \text{ K}$, et donc que

les populations des états $N_j = 1_0$, 1_1 et 1_2 sont respectivement de 79,4 %, 0,8 % et 19,8 %. La fonction d'excitation théorique pondérée par ces ratios est représentée en figure 5.22 et comparée avec les résultats expérimentaux : comme nous le supposions, la différence entre la fonction d'excitation pondérée des trois transitions et la fonction pour la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ est très faible, pour les raisons évoquées plus haut. Cette faible différence corrobore la supposition d'une température rotationnelle de l'ordre de 1 K. Les sections efficaces mesurées sont bien d'état à état.

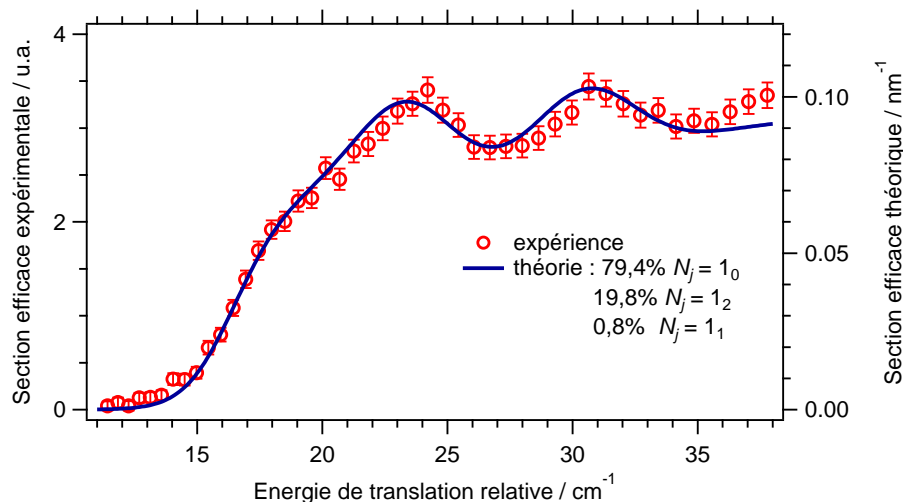


Figure 5.22 – Comparaison entre la fonction d'excitation expérimentale et une fonction d'excitation théorique pondérée avec 79,4 % de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$, 19,8 % de la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 3_2$ et 0,8 % de la transition $N_j = 1_1 \rightarrow 3_2$, avec la surface modifiée ($f = 1,05$).

5.5 Conclusion

Les collisions inélastiques entre O_2 et H_2 ont été étudiées au cours de ce chapitre, et plus précisément l'excitation rotationnelle vers les états $N_j = 1_1$ et 3_2 . Nous obtenons un très bon accord entre la théorie et l'expérience, à condition d'appliquer un facteur d'échelle $f = 1,05$ à la PES, comme recommandé par les auteurs de la surface. Le très bon accord entre la théorie et l'expérience nous permet de conclure que les pics observés sont dus à des résonances. La transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$, interdite classiquement, a lieu uniquement dans un régime quantique, *via* la présence de résonances, dont les états liés et quasi-liés responsables ont été déterminés. Dans le cas des deux transitions, nous pouvons affirmer que nous déterminons des sections efficaces d'état à état, car la prise en compte des transitions à partir des états $N_j = 1_2$ et 1_1 a très peu d'influence. Ceci nous permet de déterminer une température rotationnelle du faisceau de O_2 d'environ 1 K. Le très bon accord théorie/expérience obtenu permet de « valider » la PES : les constantes de vitesse d'excitation et de désexcitation rotationnelle peuvent être calculées avec confiance à partir de celle-ci, afin d'être intégrées dans les modèles astrochimiques. Récemment,

Lique *et al.* [56] ont calculé ces constantes et les ont comparées aux constantes de vitesse pour les collisions avec He et ont déterminé que le transfert d'énergie rotationnelle (excitation ou désexcitation) est plus efficace dans le cas des collisions avec H₂, en particulier aux basses températures ($T < 50$ K).

Bibliographie

- [1] Lique, F. Temperature dependence of the fine-structure resolved rate coefficients for collisions of O₂. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 044311 (2010).
- [2] Alexander, M. H. et Dagdigian, P. J. Propensity rules in rotationally inelastic collisions of diatomic molecules in ³Σ electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, **79**, 302 (1983).
- [3] Herbst, E. et Klemperer, W. The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, **185**, 505 (1973).
- [4] Quan, D., Herbst, E., Millar, T., Hassel, G. E., Lin, S. Y., Guo, H., Honvault, P., et Xie, D. New theoretical results concerning the interstellar abundance of molecular oxygen. *The Astrophysical Journal*, **681**, 1318 (2008).
- [5] Pagani, L., Olofsson, A. O. H., Bergman, P., Bernath, P., Black, J. H., Booth, R. S., Buat, V., Crovisier, J., Curry, C. L., Encrenaz, P. J., *et al.* Low upper limits on the O₂ abundance from the Odin satellite. *Astronomy & Astrophysics*, **402**, L77 (2003).
- [6] Larsson, B., Liseau, R., Pagani, L., Bergman, P., Bernath, P., Biver, N., Black, J., Booth, R., Buat, V., Crovisier, J., *et al.* Molecular oxygen in the ρ Ophiuchi cloud. *Astronomy & Astrophysics*, **466**, 5 (2007).
- [7] Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A., et Millar, T. J. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astronomy & Astrophysics*, **466**, 1197 (2007).
- [8] Goldsmith, P. F., Liseau, R., Bell, T. A., Black, J. H., Chen, J.-H., Hollenbach, D., Kaufman, M. J., Li, D., Lis, D. C., Melnick, G., *et al.* Herschel measurements of molecular oxygen in Orion. *The Astrophysical Journal*, **737**, 96 (2011).
- [9] Liseau, R., Goldsmith, P. F., Larsson, B., Pagani, L., Bergman, P., Le Bourlot, J., Bell, T. A., Benz, A. O., Bergin, E. A., Bjerkeli, P., *et al.* Multi-line detection of O₂ toward ρ Ophiuchi A. *Astronomy & Astrophysics*, **541**, A73 (2012).
- [10] Yıldız, U. A., Acharyya, K., Goldsmith, P. F., van Dishoeck, E. F., Melnick, G., Snell, R., Liseau, R., Chen, J.-H., Pagani, L., Bergin, E., *et al.* Deep observations of O₂ toward a low-mass protostar with Herschel-HIFI. *Astronomy & Astrophysics*, **558**, A58 (2013).
- [11] Whittet, D. C. B. Oxygen depletion in the interstellar medium : implications for grain models and the distribution of elemental oxygen. *The Astrophysical Journal*, **710**, 1009 (2010).
- [12] Hincelin, U., Wakelam, V., Hersant, F., Guilloteau, S., Loison, J. C., Honvault, P., et Troe, J. Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low O₂ abundance ? *Astronomy & Astrophysics*, **530**, 61 (2011).

- [13] Kalugina, Y., Alpizar, O. D., Stoecklin, T., et Lique, F. A new *ab initio* potential energy surface for the collisional excitation of O_2 by H_2 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 16458 (2012).
- [14] Klos, J., ChaLASinski, G., Berry, M. T., Bukowski, R., et Cybulski, S. L. M. *Ab initio* potential-energy surface for the $\text{He}(^1\text{S})+\text{NO}(X^2\Pi)$ interaction and bound rovibrational states. *The Journal of Chemical Physics*, **112**, 2195 (2000).
- [15] James, P. L., Sims, I. R., Smith, I. W. M., Alexander, M. H., et Yang, M. A combined experimental and theoretical study of rotational energy transfer in collisions between NO ($X^2\Pi_{1/2}$, $v=3$, J) and He, Ar and N_2 at temperatures down to 7 K. *The Journal of Chemical Physics*, **109**, 3882 (1998).
- [16] Gijsbertsen, A., Linnartz, H., Rus, G., Wiskerke, A. E., Stolte, S., Chandler, D. W., et Klos, J. Differential cross sections for collisions of hexapole state-selected NO with He. *The Journal of Chemical Physics*, **123**, 224305 (2005).
- [17] von Zastrow, A., Onvlee, J., Vogels, S. N., Groenenboom, G. C., van der Avoird, A., et van de Meerakker, S. Y. T. State-resolved diffraction oscillations imaged for inelastic collisions of NO radicals with He, Ne and Ar. *Nature Chemistry*, **6**, 216 (2014).
- [18] Klos, J., Lique, F., et Alexander, M. H. Quantum scattering of $\text{NO}(X^2\Pi)$ with $\text{He}(^1\text{S})$: Temperature dependence of rotational (de)-excitation rate coefficients. *Chemical Physics Letters*, **455**, 1 (2008).
- [19] Sarma, G., Marinakis, S., ter Meulen, J. J., Parker, D. H., et McKendrick, K. G. Inelastic scattering of hydroxyl radicals with helium and argon by velocity-map imaging. *Nature Chemistry*, **4**, 985 (2012).
- [20] Kirste, M., Scharfenberg, L., Kłos, J., Lique, F., Alexander, M. H., Meijer, G., et van de Meerakker, S. Y. T. Low-energy inelastic collisions of OH radicals with He atoms and D_2 molecules. *Physical Review A*, **82**, 042717 (2010).
- [21] Lee, H.-S., McCoy, A. B., Toczyłowski, R. R., et Cybulski, S. M. Theoretical studies of the $X^2\Pi$ and $\tilde{A}^2\Sigma^+$ states of the He–OH and Ne–OH complexes. *The Journal of Chemical Physics*, **113**, 5736 (2000).
- [22] Klos, J., Lique, F., et Alexander, M. H. Temperature dependence of rotational excitation rate coefficients of OH ($X^2\Pi$) in collision with He. *Chemical Physics Letters*, **445**, 12 (2007).
- [23] Gubbels, K. B., Ma, Q., Alexander, M. H., Dagdigian, P. J., Tanis, D., Groenenboom, G. C., van der Avoird, A., et van de Meerakker, S. Y. T. Resonances in rotationally inelastic scattering of OH ($X^2\Pi$) with helium and neon. *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 144308 (2012).

- [24] Lique, F., Spielfiedel, A., Feautrier, N., Schneider, I. F., Kłos, J., et Alexander, M. H. Rotational excitation of $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ by He : theory and comparison with experiments. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 024303 (2010).
- [25] Lique, F. et Kłos, J. Hyperfine excitation of CN by He. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society : Letters*, **413**, L20 (2011).
- [26] Kalugina, Y., Lique, F., et Kłos, J. Hyperfine collisional rate coefficients of CN with H_2 ($j=0$). *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **422**, 812 (2012).
- [27] Kalugina, Y., Kłos, J., et Lique, F. Collisional excitation of $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ by *para*- and *ortho*- H_2 : Fine-structure resolved transitions. *The Journal of Chemical Physics*, **139**, 074301 (2013).
- [28] Lique, F., Spielfiedel, A., Dubernet, M.-L., et Feautrier, N. Rotational excitation of sulfur monoxide by collisions with helium at low temperature. *The Journal of Chemical Physics*, **123**, 134316 (2005).
- [29] Lique, F., Senent, M.-L., Spielfiedel, A., et Feautrier, N. Rotationally inelastic collisions of $\text{SO}(X\Sigma^-)$ with H_2 : potential energy surface and rate coefficients for excitation by *para*- H_2 at low temperature. *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 164312 (2007).
- [30] Toboła, R., Dumouchel, F., Kłos, J., et Lique, F. Calculations of fine-structure resolved collisional rate coefficients for the $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$ -He system. *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 024305 (2011).
- [31] Rinnenthal, J. L. et Gericke, K.-H. State-to-state energy transfer of $\text{NH}(X^3\Sigma^-, v=0, J, N)$ in collisions with He and N_2 . *The Journal of Chemical Physics*, **116**, 9776 (2002).
- [32] Cybulski, H., Krems, R. V., Sadeghpour, H. R., Dalgarno, A., Kłos, J., Groenenboom, G. C., van der Avoird, A., Zgid, D., et Chałasiński, G. Interaction of $\text{NH}(X\Sigma^-)$ with He : Potential energy surface, bound states, and collisional Zeeman relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 094307 (2005).
- [33] Roueff, E. et Lique, F. Molecular Excitation in the Interstellar Medium : Recent Advances in Collisional, Radiative, and Chemical Processes. *Chemical Reviews*, **113**, 8906 (2013).
- [34] Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules*. Van Nostrand Company (1950).
- [35] Butz, H., Feltgen, R., Pauly, H., et Vehmeyer, H. Totale effektive Streuquerschnitte für die Streuung von He, HD und D_2 an verschiedenen Molekülen. *Zeitschrift für Physik*, **247**, 70 (1971).
- [36] Luzzatti, E., Pirani, F., et Vecchiocattivi, F. Absolute total elastic cross sections for O_2 -rare gases scattering. *Molecular Physics*, **34**, 1279 (1977).

- [37] Keil, M., Slankas, J. T., et Kuppermann, A. Scattering of thermal He beams by crossed atomic and molecular beams. III. Anisotropic intermolecular potentials for He+N₂, O₂, CO, and NO. *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 541 (1979).
- [38] Faubel, M., Kohl, K. H., Toennies, J. P., et Gianturco, F. A. The He–O₂ anisotropic van der Waals potential from the interplay of theory and scattering experiments. *The Journal of Chemical Physics*, **78**, 5629 (1983).
- [39] Beneventi, L., Casavecchia, P., et Volpi, G. G. High-resolution total differential cross sections for scattering of helium by O₂, N₂, and NO. *The Journal of Chemical Physics*, **85**, 7011 (1986).
- [40] Battaglia, F., Gianturco, F. A., Casavecchia, P., Pirani, F., et Vecchiocattivi, F. Atom–molecule interactions from multiproperty analysis. An integrated study of the dynamics for oxygen–rare-gas systems. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **73**, 257 (1982).
- [41] Gianturco, F. A. et Palma, A. Angular distributions for He–N₂ and He–O₂ collisions at 27 meV : a comparison with experiments. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, **18**, L519 (1985).
- [42] Corey, G. C. Rotationally inelastic transitions between the fine-structure levels of the ³Σ_g electronic ground state of O₂. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 2678 (1984).
- [43] Corey, G. C., Alexander, M. H., et Schaefer, J. Quantum studies of inelastic collisions of O₂ (*X*³Σ_g) with He : polarization effects and collisional propensity rules. *The Journal of Chemical Physics*, **85**, 2726 (1986).
- [44] Orlikowski, T. Theoretical studies of rotationally inelastic collisions of molecules in ³Σ electronic states : O₂ (*X*³Σ_g[−])+He. *Molecular Physics*, **56**, 35 (1985).
- [45] van Lenthe, J. H. et Van Duijneveldt, F. B. *Ab initio* calculations on the He–O₂ potential energy surface. Hartree–Fock instability of O₂. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 3168 (1984).
- [46] Jaquet, R. et Staemmler, V. CEPA calculations of potential energy surfaces for open-shell systems. V. The O₂–He Van der Waals potential. *Chemical Physics*, **101**, 243 (1986).
- [47] Bohn, J. L. Cold collisions of O₂ with helium. *Physical Review A*, **62**, 032701 (2000).
- [48] Groenenboom, G. C. et Struniewicz, I. M. Three-dimensional *ab initio* potential energy surface for He–O₂. *The Journal of Chemical Physics*, **113**, 9562 (2000).
- [49] Dougherty, E. P. et Rabitz, H. Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen–oxygen combustion. *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 6571 (1980).

- [50] Maas, U. et Warnatz, J. Ignition processes in hydrogen–oxygen mixtures. *Combustion and Flame*, **74**, 53 (1988).
- [51] Karkach, S. P. et Osherov, V. I. *Ab initio* analysis of the transition states on the lowest triplet H_2O_2 potential surface. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 11918 (1999).
- [52] Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., et Schütz, M. Molpro : a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Computational Molecular Science*, **2**, 242 (2012).
- [53] Yokelson, R. J., Lipert, R. J., et Chupka, W. A. Identification of the $n\sigma$ and $nd\lambda$ Rydberg states of O_2 for $n=3-5$. *The Journal of Chemical Physics*, **97**, 6153 (1992).
- [54] Aoiz, F. J., Banares, L., Herrero, V. J., Martnez-Haya, B., Menendez, M., Quintana, P., Tanarro, I., et Verdasco, E. Gas phase molecular relaxation at very low temperatures. A comparative study of N_2 and its mixtures with He and Ne. *Vacuum*, **64**, 417 (2002).
- [55] Amaral, G. A., Aoiz, F. J., Bañares, L., Barr, J., Herrero, V. J., Martínez-Haya, B., Menéndez, M., Pino, G., Tanarro, I., Torres, I., et Verdasco, J. E. Low-temperature rotational relaxation of CO in self-collisions and in collisions with Ne and He. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 9402 (2005).
- [56] Lique, F., Kalugina, Y., Chefdeville, S., van de Meerakker, S. Y. T., Costes, M., et Naulin, C. Collisional excitation of O_2 by H_2 : the validity of LTE models in interpreting O_2 observations. *Astronomy & Astrophysics*, **567**, A22 (2014).

Chapitre 6

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié la dynamique de collisions moléculaires à de très basses énergies de collision. L'excitation rotationnelle des molécules diatomiques CO et O₂ par collisions avec H₂ a pu être observée au moyen d'une expérience de faisceaux moléculaires croisés à angle d'intersection variable.

De très faibles énergies de collision ont pu être obtenues en utilisant des tuyères refroidies par cryogénie permettant notamment d'assurer des vitesses équivalentes (et aussi faibles que possible) pour les deux faisceaux, et en minimisant l'angle de collision. De plus, les faibles dispersions des vitesses, divergences angulaires et températures rotationnelles des faisceaux moléculaires permettent une haute résolution expérimentale. Cette combinaison permet pour la première fois l'observation de résonances quantiques dans le tracé des sections efficaces intégrales, pour des processus inélastiques. Des calculs quantiques effectués sur des surfaces d'énergie potentielle à l'état de l'art, permettent de reproduire avec un très bon accord les résonances observées.

Les résultats expérimentaux pour l'étude de l'excitation rotationnelle de CO ont été comparés aux calculs de dynamique quantique réalisés avec deux surfaces d'énergie potentielle présentant des niveaux de théorie différents. Si l'application d'un facteur d'échelle à la surface la plus ancienne était nécessaire pour obtenir un meilleur accord théorie/expérience pour la transition $j = 0 \rightarrow 1$ induite par collision avec le *para*-H₂¹, la surface la plus récente, non modifiée, permet de bien reproduire les pics de résonances expérimentaux. C'est cette dernière surface qui a été utilisée pour les calculs théoriques concernant les autres systèmes sondés expérimentalement : CO + *para*-H₂ ($j = 0 \rightarrow 2$) et CO + *normal*-H₂ ($j = 0 \rightarrow 1$), là encore avec un bon accord. Les fonctions d'excitation expérimentales que nous avons obtenues pour l'étude des collisions avec le *normal*-D₂ et l'*ortho*-D₂ ne sont pas en très bon accord avec les calculs théoriques. Cependant, la surface utilisée pour les calculs de dynamique étant moyennée sur les mouvements de

1. Chefdeville, S., Stoecklin, T., Bergeat, A., Hickson, K. M., Naulin, C., et Costes, M. *Physical Review Letters*, **109**, 023201 (2012).

vibration de H_2 , il est nécessaire de refaire ce calcul pour D_2 .

L'étude des collisions inélastiques entre O_2 et H_2 aboutit à un accord théorie/expérience assez exceptionnel. De plus, la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 1_1$ est interdite semi-classiquement et se produit uniquement *via* un régime quantique. Cette particularité permet d'observer distinctement chaque pic de résonance et d'attribuer à chacune l'onde partielle correspondante². Une description aussi fine des processus de résonance impliqués dans une collision inélastique n'avait jamais été effectuée auparavant. La contribution de la transition $N_j = 1_2 \rightarrow 1_1$ permet aussi d'estimer la population rotationnelle initiale dans l'état $N_j = 1_2$ dans le faisceau de O_2 , qui est suffisamment faible pour pouvoir affirmer que nous mesurons bien des sections efficaces d'état-à-état. L'étude de la transition $N_j = 1_0 \rightarrow 3_2$ conduit également à un très bon accord théorie/expérience. Cette étude permet de « valider » la surface d'énergie potentielle utilisée, et les constantes de vitesse thermiques dérivées des sections efficaces théoriques, nécessaires pour les modèles astrochimiques, ont pu aussi être calculées³.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit souffrent de deux limitations expérimentales. La première réside dans le fait que les sections efficaces sont mesurées en valeurs relatives. Une comparaison théorie/expérience plus approfondie nécessiterait des mesures en valeur absolue, et ceci passe notamment par une détermination de la densité des faisceaux moléculaires et un étalonnage de la détection. Malheureusement, un tel étalonnage est particulièrement difficile, et ce d'autant plus que la détection des produits inclut des processus d'absorption à deux ou trois photons, outre l'étape d'ionisation. Deuxièmement, le montage expérimental est tel qu'il permet de mesurer des sections efficaces intégrales. Même si leur tracé en fonction de l'énergie de collision permet d'observer des pics de résonance en bon accord avec la théorie, une mesure des sections efficaces différentielles permettrait une description encore plus fine et détaillée des processus mis en jeu. Une telle mesure peut être effectuée grâce à la technique d'imagerie des ions VMI (*Velocity Map Imaging*). L'installation d'un spectromètre de ce type permettrait par exemple d'observer la différence de comportement des sections efficaces différentielles, au « sommet » d'un pic de résonance et à sa base.

2. Chefdeville, S., Kalugina, Y., van de Meerakker, S. Y. T., Naulin, C., Lique, F. et Costes, M. *Science*, **341**, 1094 (2013).

3. Lique, F., Kalugina, Y., Chefdeville, S., van de Meerakker, S. Y. T., Costes, M. et Naulin, C. *Astronomy & Astrophysics*, **567**, A22 (2014).

Annexe : liste des articles

Publications dans des journaux internationaux avec comité de lecture

Chefdeville, S., Stoecklin, T., Bergeat, A., Hickson, K. M., Naulin, C., et Costes, M. Appearance of low energy resonances in CO-*para*-H₂ inelastic collisions. *Physical Review Letters*, **109**, 023201 (2012).

Lara, M., Chefdeville, S., Hickson, K. M., Bergeat, A., Naulin, C., Launay, J.-M., et Costes, M. Dynamics of the S(¹D₂) + HD (*j*= 0) reaction at collision energies approaching the cold regime : A stringent test for theory. *Physical Review Letters*, **109**, 133201 (2012).

Chefdeville, S., Kalugina, Y., van de Meerakker, S. Y. T., Naulin, C., Lique, F., et Costes, M. Observation of partial wave resonances in low-energy O₂-H₂ inelastic collisions. *Science*, **341**, 1094 (2013).

Lique, F., Kalugina, Y., Chefdeville, S., van de Meerakker, S. Y. T., Costes, M., et Naulin, C. Collisional excitation of O₂ by H₂ : the validity of LTE models in interpreting O₂ observations. *Astronomy & Astrophysics*, **567**, A22 (2014).

